

**Blitzlichtphotolytische und spektroskopische Untersuchungen
an para-substituierten Benzalanilinen zur Kinetik und
Thermodynamik der cis→trans Isomerisierung und der
Struktur der Benzalanilinisomere**

von
Bernd Staudinger
aus
Fürth/Bay.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

**Blitzlichtphotolytische und spektroskopische Untersuchungen
an para-substituierten Benzalanilinen zur Kinetik und
Thermodynamik der cis→trans Isomerisierung und der
Struktur der Benzalanilinisomere**

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt
von
Bernd Staudinger
aus
Fürth/Bay.

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen - Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 4. Februar 1971

Dekan: Prof. Dr. W. Jaenicke

1. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Wendt

2. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Jaenicke

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1967 bis Oktober 1970 im Institut für Physikalische Chemie der Universität Erlangen - Nürnberg bei Herrn Professor Dr. W. Jaenicke ausgeführt. Ihm danke ich für die Möglichkeit zur Durchführung der hier zusammengefaßten Messungen.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr. H. Wendt (seit Oktober 1969 am Institut für Chemische Technologie der Technischen Hochschule Darmstadt) für die Anregung und Unterstützung dieser Arbeit, insbesondere durch die vielen anregenden Diskussionen.

Darüber hinaus möchte ich Herrn Dr. K.-H. Grellmann (Max-Planck-Institut für Spektroskopie, Göttingen) für die Aufnahme des Tieftemperaturspektrums und Herrn Privatdozent Dr. K. Geibel für die Aufnahme und Erläuterung der Kernresonanzspektren recht herzlich danken.

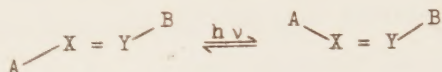
Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung und Problemstellung	6
2.1.	Die Blitzlichtmethode	9
2.2.	Beobachtung und Auswertung	11
3.	Experimentelle Ergebnisse	20
3.1.	Thermische cis $\rightarrow$ trans Umlagerung an aromatischen Schiffischen Basen	20
3.1.1.	Untersuchungen in Cyclohexan	21
3.1.2.	Untersuchungen in anderen Lösungsmitteln	32
3.2.	Untersuchungen zur Bestimmung der Spektren der cis-Verbindungen von Benzalanilin und der zugehörigen konjugierten Säure	36
3.2.1.	Ermittlung des Spektrums von cis-Benzal- anilin in Methylcyclohexan-Isopentan	36
3.2.2.	Spektrale Veränderungen bei Belichtung von (trans-) Benzalanilin in konzen- trierter Schwefelsäure	42
3.2.3.	Kernresonanzuntersuchungen an Benzalanilin in konzentrierter Schwefelsäure	46
3.2.4.	Verbindung von Kernresonanz- und UV-Spektren	50
3.2.5.	Ermittlung des Spektrums der cis-Form von Benzalanilin in konzentrierter Schwefelsäure	52
3.3.	Bestimmung thermodynamischer Größen für Benzalanilin	54
4.	Diskussion	57
4.1.	Substituenten- und Lösungsmiteleinflüsse auf die thermische cis $\rightarrow$ trans Rückreaktion	57
4.2.	Spektren der cis-Form von Benzalanilin und der konjugierten Säure	69

5.	Zusammenfassung	75
6.	Experimentelle Hilfsmittel	77
6.1.	Die Blitzlichtapparatur	77
6.2.	Weitere Apparate und Geräte	80
6.3.	Präparate und Lösungsmittel	80
7.	Literaturverzeichnis	84

1. Einleitung und Problemstellung

Untersuchungen über die Kinetik und Thermodynamik von $\text{cis} \rightleftharpoons \text{trans}$ Umlagerungen der Form



führen je nach Art der die Doppelbindung bildenden Gruppen X und Y zu sehr verschiedenen Resultaten. Ebenso zeigt sich eine mehr oder weniger große Beeinflussung durch die Substituenten A und B. Näher untersucht wurden bisher Stilben ($\text{X} = \text{Y} = \text{CH}$), Azobenzol ($\text{X} = \text{Y} = \text{N}$), Benzalanilin ($\text{X} = \text{CH}$, $\text{Y} = \text{N}$) und einige ihrer Derivate. Dabei nehmen allerdings die Informationen in obiger Reihe zum Benzalanilin hin stark ab.

Allen diesen Verbindungen ist gemeinsam, daß normalerweise (bis auf ganz wenige Ausnahmen) bei Zimmertemperatur das $\text{cis} \rightleftharpoons \text{trans}$ Gleichgewicht zu mehr als 98 % auf der Seite der trans-Verbindung liegt (25) und durch thermische und photochemische Prozesse sehr stark zugunsten der cis-Form verschoben werden kann. Unterschiedlich ist dagegen die Art und Geschwindigkeit mit der sich das einmal gestörte Gleichgewicht wieder einstellt.

So ist man heute allgemein der Ansicht, daß bei Isomerisierungen um $=\text{C}=\text{C}=$ Doppelbindungen Rotationen der einen Molekülhälfte um die zentrale Doppelbindung erfolgt, während bei $=\text{C}=\text{N}-$ und $-\text{N}=\text{N}-$ Doppelbindungen ein Umklappmechanismus am Stickstoff (über einen linearen Zwischenzustand) vorliegen dürfte (siehe Kapitel 4.1).

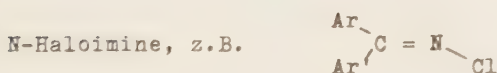
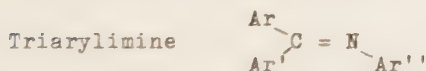
Die thermische Rückreaktion $\text{cis} \rightarrow \text{trans}$ verläuft also sehr verschieden (Tabelle 1). Der Tabelle kann man einen der Gründe entnehmen, weshalb es über die Isomerisierung des Benzalanilins und seiner Derivate recht wenig Informationen gibt: die kurze Lebensdauer der cis-Verbindung.

Substanz (gelöst in) [Literatur]	mittl. Temp. °K	Z sec ⁻¹	ΔE kcal Mol	k sec ⁻¹ bei 25°C	τ
Stilben (Gasphase) [1,2,3]	580	$6 \cdot 10^{12}$	42,8	$2 \cdot 10^{-19}$	$6 \cdot 10^{11}$ Jahre
Stilben (flüssig) [3,4]	500	$2,7 \cdot 10^{10}$	36,7	$2,6 \cdot 10^{-17}$	10^3 Jahre
Azobenzol (Benzol) [2,5,6]	325	10^{11}	23	$1,2 \cdot 10^{-6}$	10 Tage
Benzalanilin (Cyclohexan)	310	$9,6 \cdot 10^{12}$	16,7	4,6	0,2 sec

Tabelle 1: Kinetische Daten der thermischen cis $\rightarrow$ trans Reaktionen bei 25°C.

Z = Frequenzfaktor, ΔE = Aktivierungsenergie,
k = Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung,
 $\tau = 1/k_{eff}$ = Zeitkonstante, die angibt, innerhalb welcher Zeit der Anteil der cis-Form auf $1/e$ (= 36,8 %) zurückgeht (siehe Seite 15)

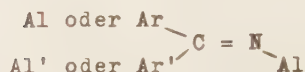
Seit der Entdeckung von E. Fischer und Mitarbeitern (18,38-40), daß cis-trans Isomerie auch an =C=N-Bindungen auftritt, wurde an einer ganzen Reihe von Iminen dieser Effekt nachgewiesen. Untersucht hat man (17,21,36,60) symmetrische (Ar = Ar') und unsymmetrische (Ar $\neq$ Ar')



Imine aliphatischer
Ketone (20,31)

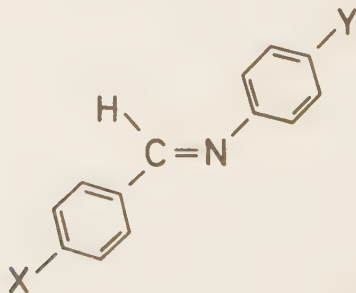


N-Alkylimine (17,19,20,31)



Alle erwähnten Untersuchungen wurden in neuerer Zeit und ausschließlich mit der Kernresonanz durchgeführt. Systematische Messungen zur Kinetik der thermischen cis $\rightarrow$ trans Umlagerung bei substituierten Benzalanilinen zur Ermittlung der Substituenteneinflüsse fehlten bis vor kurzem völlig. Die ersten Resultate über diese Gruppe von Verbindungen wurden von G. Wettermark und Mitarbeitern (10-11) veröffentlicht. Da sie ihre Untersuchungen allerdings in gepufferten (Natriumazetat in Essigsäure) Äthanollösungen durchführten, kann nicht ausgeschlossen werden, daß hierbei die Isomerisierung vom Lösungsmittel (Einfluß von der DK und der Fähigkeit des Lösungsmittels Wasserstoffbrücken zu bilden) und dem Puffer (eventuelle Katalyse) beeinflusst wird.

In dieser Arbeit soll daher zunächst einmal die Isomerisierung von einfach p-substituierten Benzalanilinen des Typs



mit Hilfe der Blitzlichtphotolyse in reiner organischer, unpolarer und aprotischer Phase (Cyclohexan) ausführlich studiert werden. Am Benzalanilin selbst wird dann der Einfluß des Lösungsmittels auf die Kinetik der cis $\rightarrow$ trans Umlagerung nachgewiesen. Darüber lagen bisher ebenfalls noch keine Untersuchungen vor. Alle diese Messungen liefern - so wird sich zeigen - einen weiteren Beitrag zur Stützung des Umklappmechanismus bei der Isomerisierung der Benzalaniline. Außerdem wird ein Weg aufgezeigt, die thermodynamischen Größen für die cis $\rightarrow$ trans Isomerisierung der Benzalaniline zu bestimmen.

Die Spektren der cis-Formen von aromatischen Schiffischen Basen sind wegen der geringen Lebensdauer dieser cis-Formen mit üblichen spektroskopischen Methoden nicht zu erhalten. Obwohl Verfahren zu ihrer Ermittlung schon längere Zeit bekannt sind (6,18,44), ist bisher nur ein einziges Spektrum danach angegeben worden - das von 1-Naphthal-1'-naphthylamin (18,44). In dieser Arbeit werden die Spektren von cis-Benzalanilin und der konjugierten Säure bestimmt und diskutiert. Es zeigt sich, daß die aus diesen Spektren abgeleiteten Aussagen über die Struktur des Moleküls die Schlüsse rechtfertigen, die aus dem kinetischen Verhalten bei der cis $\rightarrow$ trans Umlagerung über das Molekül gezogen werden.

2.1. Die Blitzlichtmethode

Wie schon in der Einleitung erwähnt, verläuft bei Benzalanilinen die cis $\rightarrow$ trans Umlagerung relativ schnell. So war es erstmals nach der Entwicklung der Blitzlichtphotolyse durch R.G.W. Norrish und G. Porter (7-9,22-24) möglich, diese Reaktionen durch Messungen direkt zu verfolgen.

Das Verfahren der Blitzlichtphotolyse beruht auf folgendem Grundgedanken (Abbildung 1).

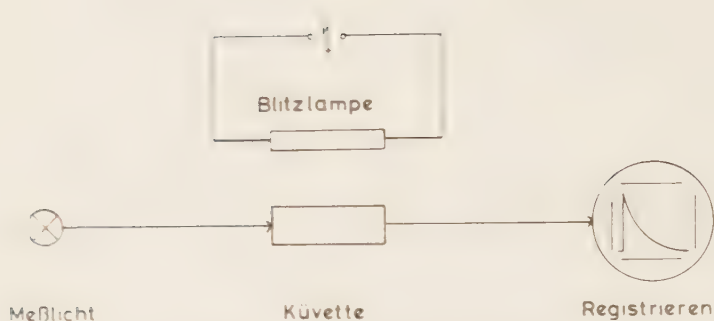


Abbildung 1: Prinzip der Blitzlichtphotolyse

Die zu untersuchende Substanz wird in einem Reaktionsgefäß mit einem möglichst kurzen, aber intensiven Lichtblitz bestrahlt. Die dadurch in der Meßküvette ausgelösten nachfolgenden Reaktionen kann man nach Beendigung des Blitzes mit verschiedenen Methoden verfolgen. Ändert sich - wie bei den aromatischen Schiffischen Basen - durch die Bestrahlung die Extinktion in der Küvette, so verfolgt man spektroskopisch den weiteren Verlauf dieser spontanen, durch die Reaktion mit den Lichtquanten hervorgerufenen Extinktionsänderung. Da es sich in den meisten Fällen um schnelle Folgereaktionen handelt, müssen auch schnelle Registriermethoden verwendet werden. Heute üblich sind oszillographische und spektrographische Verfahren, bei denen die erhaltenen kinetischen Abklingkurven oder die Spektren auf Filmen festgehalten werden und später bequem auszuwerten sind (siehe Kapitel 2.2 und 6.1).

Der Vorteil der Blitzlichtmethode liegt unter anderem in der großen Störung, die durch die Bestrahlung an dem zu untersuchenden System hervorgerufen wird (siehe Seite 18). Die dadurch erzeugte Menge an kurzlebigen Zwischenprodukten

läßt sich deshalb mit relativ unempfindlichen physikalischen Methoden nachweisen. Hinzu kommt, daß das Verfahren auf Gase, Flüssigkeiten und Festkörper beinahe jeder Geometrie und Größe anwendbar ist, d.h. von optischen Weglängen vieler Meter bis zu solchen von mikroskopisch kleinen Proben (22). Dementsprechend groß ist die Zahl der Reaktionen, die untersucht werden können:

Radikalreaktionen in Gasen und Flüssigkeiten,
Spektren von kurzlebigen Zwischenverbindungen,
angeregte Zustände von Molekülen,
photochemische Umlagerungen innerhalb einzelner Moleküle (wie die hier untersuchte cis $\rightarrow$ trans Isomerie),
chemische Folgereaktionen (z.B. die photochemische Cyclisierung von Stilben zu Phenanthren),
Fluoreszenz- und Phosphoreszenzmechanismen.

Die Entwicklung der Blitzlichtphotolyse ist heute so weit fortgeschritten, daß es in Kürze möglich sein wird, unter Anwendung modernster Lasertechniken an einigen ausgewählten Beispielen den Absorptionsvorgang von Lichtquanten durch Moleküle zu beobachten (23).

Zusammen mit den von M. Eigen entwickelten Druck-, Feld- und Temperatursprungmethoden sind damit fast alle schnellen Reaktionen, die in der Chemie und Biologie von Interesse sind, dem Studium zugänglich (22,24).

2.2. Beobachtung und Auswertung

Bei der hier verwendeten Anordnung wird durch den Lichtblitz eine Extinktionsänderung in der Küvette dadurch hervorgerufen, daß sich ein beträchtlicher Teil der ursprünglich vorliegenden trans-Verbindung in die cis-Form umlagert und die cis-Form mit Ausnahme der isosbestischen Punkte einen von der trans-Verbindung verschiedenen molaren Extinktionskoeffizienten hat. Nachdem der Blitz aus-

gebrannt ist, kann die nun nachfolgende Einstellung des ursprünglichen Gleichgewichtes, d.h. die thermische Rückreaktion $\text{cis} \rightarrow \text{trans}$ durch Beobachtung des zeitlichen Verlaufs der anfänglich großen Extinktionsänderung verfolgt werden. Wird dabei als Endwert der vor der Zündung des Blitzes vorhandene Extinktionswert wieder erreicht, verläuft die Reaktion völlig reversibel. Im anderen Fall haben außer der Isomerisierungsreaktion noch Nebenreaktionen stattgefunden. Hier kommen Hydrolyse, Cyclisierung, Dimerisation und andere inter- und intramolekulare Vorgänge in Betracht.

Während des gesamten Versuchs wird die Meßküvette von einer kontinuierlich brennenden Lichtquelle durchstrahlt und die durchgelassene Lichtintensität I auf einem Oszillographenschirm registriert und photographiert. Wichtig ist nun, daß zwischen I und dem Spannungssignal Proportionalität besteht. Nur dann können die abgelesenen Spannungswerte in einen einfachen Zusammenhang mit den in der Küvette stattfindenden Extinktionsänderungen gebracht werden. Mit Hilfe von Abbildung 2 soll die Auswertung einer Abklingkurve erläutert werden.

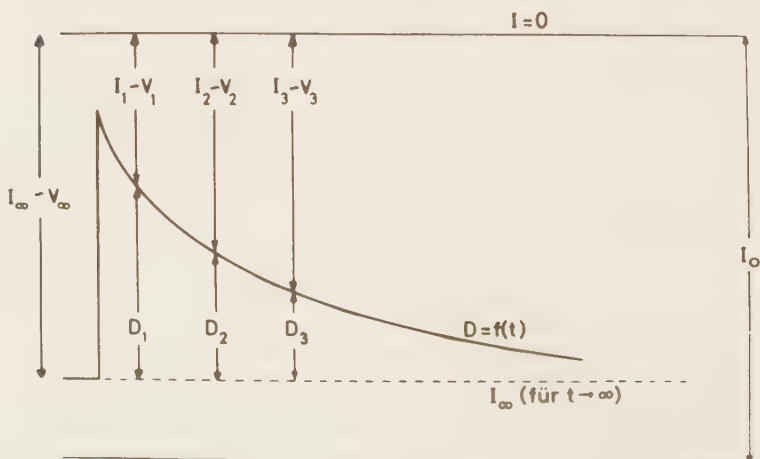


Abbildung 2: Zur Auswertung einer oszillographisch registrierten Abklingkurve

Dabei sei $D = f(t)$ die Abklingkurve für die durch einen Blitz erzeugte cis-Konzentration zurück zur trans-Form. Dieser Blitz wird bei $t = 0$ gezündet und ein Teil des eingestrahlichten Lichtes von den Molekülen in der Küvette absorbiert. Die angeregten Moleküle, die vorher fast ausschließlich in der trans-Form vorlagen, wandeln sich in das cis-Isomere um, welches im gezeichneten Fall einen größeren Extinktionskoeffizienten haben soll. Daher vergrößert sich zur Zeit $t = 0$ praktisch momentan die Absorption der untersuchten Lösung entsprechend dem Vorgang



Nachdem der Blitz gelöscht ist, setzt die thermische Rückreaktion



ein. Diese Reaktion kann man durch die in Abbildung 2 skizzierte Änderung der Absorption mit der Zeit verfolgen. Am Ende der Reaktion wird schließlich der gleiche Wert der Absorption wie vor dem Blitz erreicht (I_∞ für $t \rightarrow \infty$). I_0 ist dabei die durchgelassene Lichtintensität ohne Substanz aber mit Lösungsmittel in der Küvette.

Ist nun die Bedingung erfüllt, daß zwischen durchgelassener Lichtintensität und der dadurch am Oszillographen erzeugten Spannung Proportionalität besteht, dann gilt

$$I \sim V$$

$$\text{und allgemein} \quad I_1 \sim V_1.$$

$$\text{Daraus folgt} \quad \frac{I_\infty}{I_1} = \frac{V_\infty}{V_1}$$

$$\text{und} \quad \log \frac{I_\infty}{I_1} = \log \frac{V_\infty}{V_1} \equiv \Delta E_c \quad (1)$$

wobei man E die Extinktion nennt, und ΔE_c die hier interessierende Extinktionsänderung darstellt, die durch die Bildung des cis-Isomeren hervorgerufen wird.

Aus meßtechnischen Gründen sind die Werte V_1 meist nicht

nicht zugänglich, die Werte D_1 (siehe Abbildung 2) dagegen immer. Da gilt

$$V_1 = V_\infty - D_1$$

$$\text{folgt} \quad \Delta E_c = \log \frac{1}{1 - D_1/V_\infty} \quad (2)$$

Durch Gleichung (2) sind die am Oszillographen abgelesenen Spannungswerte in Verbindung gebracht worden mit der Extinktionsänderung, die durch die vom Blitz erzeugten cis-Moleküle hervorgerufen wird.

Der Ausdruck D_1/V_∞ werde vorübergehend durch x ersetzt.

$$\text{Dann gilt} \quad \Delta E_c = \log \frac{1}{1 - x} .$$

Für die rechte Seite dieser Gleichung gibt es eine Reihenentwicklung. Sie lautet

$$\log \frac{1}{1 - x} = \frac{1}{2,303} \left(x + \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} + \dots \right) \quad (3)$$

$$\text{für } -1 \leq x < 1.$$

Da bei den untersuchten Problemen in vielen Fällen $|x|$ klein bleibt gegen 1, kann diese Reihenentwicklung oft schon nach dem ersten Glied abgebrochen werden. Welche Fehler man dann macht, zeigt die nachstehende Tabelle:

$x = D_1/V_\infty$	Fehler, wenn man benutzt	
	1. Glied	1. und 2. Glied
0,10	5,0%	0,5%
0,15	7,7%	0,8%
0,20	10,4%	1,4%
0,25	13,1%	2,2%
0,30	15,9%	3,3%

Reicht diese Genauigkeit aus, so ergibt Gleichung (2) in Verbindung mit (3) unter Berücksichtigung des ersten oder des ersten und zweiten Gliedes

$$\Delta E_c = \frac{D_1}{2,303 \cdot V_\infty} \quad (2')$$

falls $D_1/V_\infty \leq 0,1$ mit einem maximalen Fehler von 5%

$$\text{und } \Delta E_c = \frac{1}{2,303} \left(\frac{D_1}{V_\infty} + \frac{D_1^2}{2 \cdot V_\infty^2} \right) \quad (2'')$$

falls $D_1/V_\infty \leq 0,3$ mit einem maximalen Fehler von 3,3%.

Die Gleichungen (2) und (2') werden nun auf eine Reaktion erster Ordnung angewendet, speziell im Hinblick auf die $\text{cis} \rightarrow \text{trans}$ Umlagerung.

Die thermische $\text{cis} \rightarrow \text{trans}$ Isomerisierung verläuft nach dem Reaktionsmechanismus



und gehorcht dem Gesetz

$$- \frac{d[\text{cis}]}{dt} = k_1 [\text{cis}] - k_2 [\text{trans}] \quad (5).$$

Nimmt man z.B. an, daß anfangs nur die cis -Form $[\text{cis}]_0$ vorliegt, dann gilt

$$[\text{cis}]_0 - [\text{cis}] = [\text{trans}].$$

Daher ist

$$- \frac{d[\text{cis}]}{dt} = (k_1 + k_2) [\text{cis}] - k_2 [\text{cis}]_0$$

Die Integration dieser Gleichung

$$\int_{[\text{cis}]_0}^{[\text{cis}]} \frac{d[\text{cis}]}{(k_1 + k_2) [\text{cis}] - k_2 [\text{cis}]_0} = - \int_{t=0}^t dt$$

ergibt

$$\ln \frac{k_1 [\text{cis}]_0}{(k_1 + k_2) [\text{cis}] - k_2 [\text{cis}]_0} = (k_1 + k_2) t \quad (6)$$

$$k_1 + k_2 = k_{\text{eff}} = 1/\tau$$

Man nennt k_{eff} die Geschwindigkeitskonstante und τ die Zeitkonstante der Gesamtreaktion (siehe Seite 7 Tabelle 1).

$$\ln \frac{k_1 [\text{cis}]_0}{k_{\text{eff}} [\text{cis}] - k_2 [\text{cis}]_0} = k_{\text{eff}} \cdot t \quad (6')$$

Gleichung (6') gibt die Annäherung an den Gleichgewichtszustand wieder. Durch Einführung dieses Gleichgewichtszustandes, für den gilt

$$\frac{d[\text{cis}]}{dt} = 0 \quad (7)$$

folgt aus Gleichung (5)

$$k_1 [\text{cis}]_{\infty} = k_2 [\text{trans}]_{\infty} = k_2 ([\text{cis}]_0 - [\text{cis}]_{\infty})$$

und weiter ergibt sich daraus für die cis-Konzentration $[\text{cis}]_{\infty}$ im thermischen Gleichgewicht

$$[\text{cis}]_{\infty} = \frac{k_2}{k_{\text{eff}}} [\text{cis}]_0 \quad (8)$$

Die Bestimmung der Gleichgewichtskonzentrationen von cis- und trans-Form (Seite 55) wird zeigen, daß $[\text{cis}]_{\infty}$ verschwindend gering ist verglichen mit $[\text{trans}]_{\infty}$. Darum darf k_2 gegenüber k_1 vernachlässigt werden:

$$k_2 \ll k_1.$$

Damit vereinfacht sich Gleichung (6) zu

$$\ln [\text{cis}] = -k_1 t + \ln [\text{cis}]_0 \quad (9)$$

oder

$$\log [\text{cis}] = -\frac{k_1 t}{2,303} + \log [\text{cis}]_0 \quad (9') .$$

Zusammen mit

$$[\text{cis}] = \frac{\Delta E_c}{\epsilon_c d} \quad \text{und} \quad [\text{cis}]_0 = \frac{\Delta E_{c_0}}{\epsilon_c d}$$

wobei ΔE_c = Extinktionsänderung (dimensionslos) durch die cis-Verbindung hervorgerufen, ϵ = (dekadischer) molarer Extinktionskoeffizient in $\text{l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ und d = Schichtdicke = optische Weglänge in cm bedeuten

ergibt sich

$$\log \Delta E_c = - \frac{k_1 t}{2,303} + \log \Delta E_{c_0} \quad (10) .$$

Aus Gleichung (10) folgt in Verbindung mit Gleichung (2)

$$\log \log \frac{1}{1 - D_1/\sqrt{v_\infty}} = - \frac{k_1 t}{2,303} + \log \Delta E_{c_0} \quad (11) .$$

Gleichung (11) stellt die Verbindung her zwischen den gemessenen Spannungswerten und der gesuchten Geschwindigkeitskonstanten k_1 . Zur schnelleren Auswertung der Aufnahmen wurden die Ausdrücke

$$\log \frac{1}{1 - D_1/\sqrt{v_\infty}} \quad \text{aus Gleichung (2)}$$

$$\text{und} \quad \log \log \frac{1}{1 - D_1/\sqrt{v_\infty}} \quad \text{aus Gleichung (11)}$$

als Funktionen von $D_1/\sqrt{v_\infty}$ tabelliert.

In Verbindung mit (2') ergibt Gleichung (10)

$$\log D_1 = - \frac{k_1 t}{2,303} + \log (2,303 \cdot \Delta E_{c_0} \cdot \sqrt{v_\infty}) \quad (11') .$$

Die graphische Darstellung von (11) oder (11') als Funktion von t liefert eine Gerade, aus deren Steigung die Geschwindigkeitskonstante k berechnet werden kann. Aus dem Achsenabschnitt auf der Ordinate läßt sich ΔE_{c_0} ermitteln. Kennt man darüber hinaus den ϵ -Wert der durch den Blitz gebildeten Verbindung, läßt sich aus ΔE_{c_0} die Anfangskonzentration c_0 dieses Zwischenproduktes errechnen. Das wurde für den hier interessierenden Fall der $cis \rightarrow trans$ Umlagerung durchgeführt (wobei für den Extinktionskoeffizienten der cis -Verbindung die in dieser Arbeit ermittelten Werte zugrunde gelegt wurden - siehe Spektrum 2).

Für den bei der Blitzlichtphotolyse durch einen Blitz erzeugten Prozentsatz an cis-Verbindung ergibt sich dabei ein Wert von 25%, bezogen auf die vorgegebene Menge der trans-Verbindung ($[\text{trans}] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/l}$, eingestrahlte Energie $\approx 200 \text{ Wsec}$ in $\approx 10^{-5} \text{ sec}$). In einzelnen, günstig gelagerten Fällen ist es sogar möglich, durch einen einzigen Lichtblitz einen Umsatz von 50% zu erzielen. Die Möglichkeit, derart große Störungen an einem System hervorzurufen, ist - wie schon früher erwähnt (22) - einer der Vorteile der Blitzlichtphotolyse. Andere Verfahren zur Untersuchung schneller Reaktionen (Druck-, Feld- und Temperatursprungmethoden) müssen sich teilweise mit Effekten begnügen, die um eine bis drei Größenordnungen niedriger liegen.

Dementsprechend genau läßt sich messen und auswerten. Daher liegt die Fehlergrenze der im weiteren Verlauf wiedergegebenen Daten unter Berücksichtigung ungünstigster Umstände bei maximal 5%.

Die in dieser Arbeit behandelten cis $\rightarrow$ trans Umlagerungen sind alle von erster Ordnung. Da es aber dennoch vorkam, daß die Auftragung nach Gleichung (11) oder (11') von

$$\log \log \frac{1}{1 - D_1/V_\infty} = f(t) \quad \text{oder} \quad \log D_1 = f(t)$$

keine Gerade ergab, sei dieser Punkt hier kurz behandelt. Der Grund dafür kann das Vorliegen von zwei Reaktionen erster Ordnung sein, die mit Geschwindigkeitskonstanten k_1 (für den langsameren Prozeß) und k_2 (für den schnelleren Prozeß) ablaufen. Das Auswerteverfahren soll an Abbildung 3 erläutert werden.

Liegen zwei Reaktionen erster Ordnung nebeneinander vor, dann ist nach drei bis vier Halbwertszeiten von k_2 der Beitrag des Prozesses, der mit dieser Geschwindigkeits-

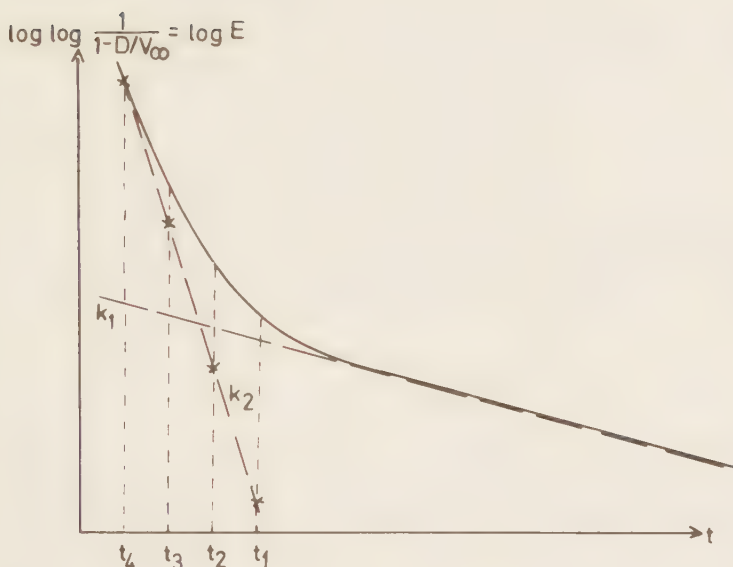


Abbildung 3: Zur Auswertung bei Vorliegen von zwei Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 , beide von erster Ordnung.

konstanten abläuft zum Gesamtprozeß vernachlässigbar klein. Deshalb geht die Kurve in eine Gerade über, die, von langen Zeiten ausgehend, zu kurzen Zeiten hin extrapoliert werden kann. Aus der Steigung der sich so ergebenden Geraden kann k_1 ermittelt werden. Zieht man diese Gerade unter Berücksichtigung des logarithmischen Maßstabes Punkt für Punkt von der Kurve ab, die sich aus den Meßpunkten ergab, dann erhält man als Differenz eine neue Gerade, aus deren Steigung sich k_2 errechnen läßt.

Sinn der vorliegenden Arbeit war es, nicht nur die Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen cis $\rightarrow$ trans Umlagerungen zu bestimmen, sondern auch deren Temperaturabhängigkeit. Zu diesem Zweck wurden die k -Werte im Bereich

X	Y	X	Y
NH ₂	H	H	NH ₂
N(CH ₃) ₂	H	H	N(CH ₃) ₂
OH	H	H	OH
OCH ₃	H	H	OCH ₃
	H	H	
Cl	H	H	Cl
NO ₂	H	H	NO ₂

Über die Darstellung der Verbindungen wird in Kapitel 6.3 berichtet. Zur Erzeugung einer möglichst großen cis-Konzentration, sowie zur Verfolgung der thermischen Rückreaktion dieser Verbindung in die trans-Form diente eine Blitzlichtapparatur, von der eine kurz gefasste Beschreibung in Kapitel 6.1 folgt.

3.1.1. Untersuchungen in Cyclohexan

Als Lösungsmittel wurde zunächst normales, nicht weiter behandeltes Cyclohexan für spektroskopische Zwecke verwendet. Eine Ausnahme bildete nur die Verbindung Benzal-p-nitroanilin (X = H, Y = NO₂). Diese Substanz wurde in n-Hexan untersucht. Ebenso war für diese Substanz der Temperaturbereich etwas anders: -45°C bis +15°C (normalerweise +15°C bis +65°C). Die Lösungen enthielten zwei verschiedene Konzentrationen an Schiffischen Basen: einige 10⁻⁵ Mol/l und einige 10⁻⁴ Mol/l. Der Grund war, eventuelle konzentrationsabhängige Nebenreaktionen zu entdecken. Tatsächlich ergaben die Untersuchungen bei der größeren Konzentration den erwarteten linearen Zusammenhang zwischen log k und 1/T. In den verdünnten Lösungen erhielt man für log k = f(1/T) eine Kurve (Abbildung 4), aus der sich

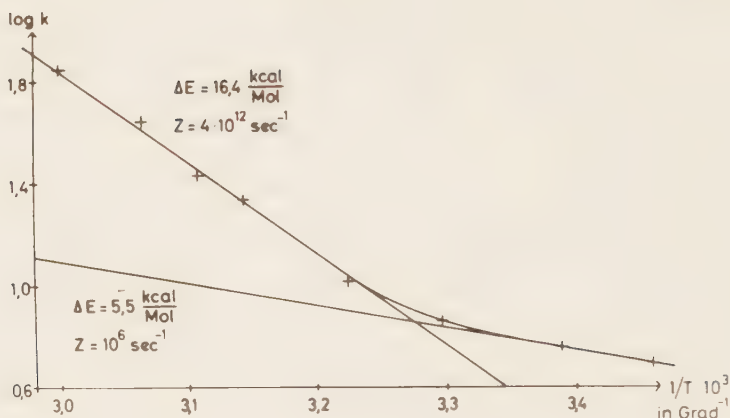


Abbildung 4: Bestimmung von ΔE für *p*-Methoxybenzalamin ($c = 3 \cdot 10^{-5} \text{ m}$) in Cyclohexan (spektralrein)

zwei Aktivierungsenergien ermitteln ließen, wobei die größere der beiden mit der bei der hohen Konzentration gemessenen sehr gut übereinstimmte (14 - 18 kcal/Mol), die kleinere etwa 4 - 6 kcal/Mol betrug. Darüber hinaus machten sich vor allem in den verdünnten Lösungen noch folgende Nebeneffekte bemerkbar:

- a) Das Auftreten der zwei Aktivierungsenergien erfolgt in verdünnten Lösungen wesentlich stärker und leichter und ist außerdem vom Alter und der Vorbehandlung des Lösungsmittels anhängig. Je älter das Lösungsmittel ist, umso stärker fällt der Prozeß mit der kleinen Aktivierungsenergie ins Gewicht.
- b) Die $\text{cis} \rightarrow \text{trans}$ Umlagerung wird nach einigen Blitzen schneller und beschleunigt sich mit steigender Blitzzahl noch mehr (Abbildung 5). Nach einer größeren Pause verschwindet die Beschleunigung wieder. Die Verkürzung der Rückreaktionszeit ist in älteren Lösungsmitteln stärker.

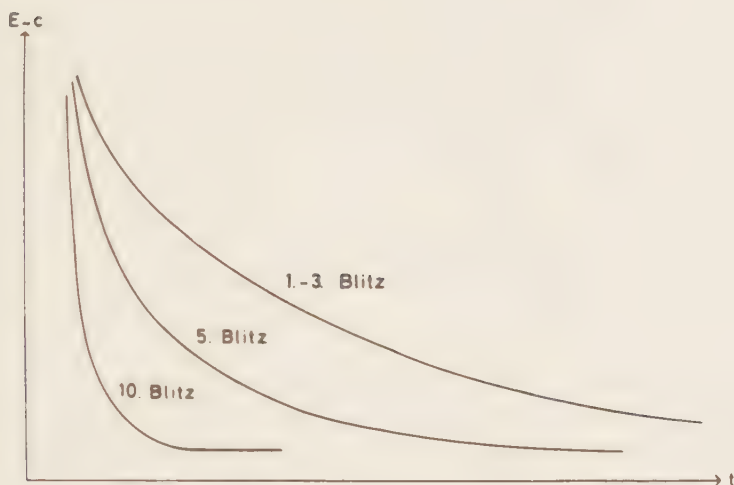


Abbildung 5: Beispiel für die Beschleunigung der Konzentrations- oder Extinktionsabnahme mit steigender Blitzzahl

- c) Zusätze an Aldehyd führen zu einer noch größeren Beschleunigung der Reaktion, Anilinzusatz verlangsamt sie.
- d) In den Spektren tauchen nach einigen Blitzen die Banden der Hydrolyseprodukte der untersuchten Schiffischen Base auf.

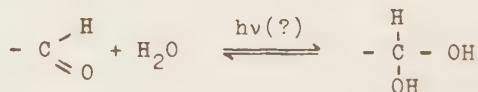
Alle diese Punkte legten den Schluß nahe, daß zumindest Wasser für das Auftreten dieser Erscheinungen eine erhebliche Rolle spielt. Genauere Untersuchungen ergaben, daß Wasser und Aldehyd zusammen diese Reaktionsbeschleunigung bewirken. Es zeigte sich:

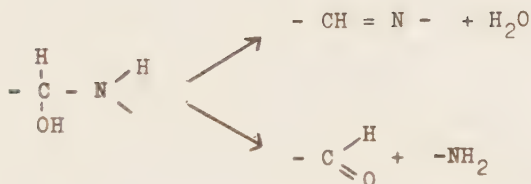
- e) Enthält das Lösungsmittel nur Spuren von Wasser, so

tritt nach einigen Blitzen die Beschleunigung der cis $\rightarrow$ trans Umlagerung auf. Blitzt man weiter, dann stellt sich allmählich die ursprünglich längere Abklingzeit wieder ein. Der Grund ist, daß das Wasser durch die Hydrolyse verbraucht wurde und die dabei entstandenen Hydrolyseprodukte alleine keine Katalyse bewirken können (sofern sie nur in Spuren auftreten).

- f) Gibt man zu der unter a) verwendeten Lösung von vorne herein gleich (frisch destillierten) Aldehyd, so ist schon beim ersten Blitz die Abklingzeit merklich kürzer als unter a).
- g) In Lösungsmitteln mit hohem Wassergehalt (einige 10^{-4} Mol/l oder mehr an Wasser) liegt schon vom ersten Blitz an eine kurze Abklingzeit vor, die dann nur noch wenig kürzer wird. Jeglicher Isomerisierungseffekt verschwindet nach einigen Blitzen, weil infolge Hydrolyse keine Schiffsche Base mehr vorliegt.

Untersuchungen über den Mechanismus der Katalyse wurden nicht durchgeführt. Es wäre denkbar, daß sich dabei folgendes abspielt. Durch die ersten Blitze wird die Schiffsche Base in Spuren photolytisch gespalten in Anilin und Aldehyd. Der Aldehyd hydratisiert und katalysiert in der hydratisierten Form die Isomerisierung, wobei es eventuell zur Ausbildung einer Additionsverbindung der Schiffschen Base und Wasser kommen könnte. Beim Benzalanilin wäre dies das Phenylcarbinolanilin oder α -Hydroxybenzalanilin (48,49). Dieses Phenylcarbinolanilin zerfällt nun entweder in Anilin und Aldehyd oder spaltet das Wasser wieder ab:





Dabei muß eine der Reaktionen, vermutlich die Hydratisierung, mit Licht ablaufen.

Um die Katalyse auszuschalten, mußte der Wassergehalt des Lösungsmittels reduziert werden. Das Lösungsmittel wurde daher von nun an über einer flüssigen NaK-Legierung getrocknet (siehe Kapitel 6.3) und damit alle unerwünschten Nebenerscheinungen vermieden. Es trat in der Folge keine Beschleunigung der cis $\rightarrow$ trans Umlagerung mit steigender Blitzzahl mehr auf und die Auftragung $\log k = f(1/T)$ wurde linear, d.h., der Prozeß mit der Aktivierungsenergie von 4 - 6 kcal/Mol verschwand. Von diesem Prozeß wurde nur nachgewiesen, daß er von einer nicht identifizierten Photoreaktion des Anilins herrührte. Nachdem an einigen Verbindungen die Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes (im Konzentrationsbereich von 10^{-6} Mol/l bis $5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l) überprüft worden war, wurden alle folgenden Untersuchungen mit Lösungen durchgeführt, die einige 10^{-5} Mol/l an Benzalanilin enthielten.

Die mit dem NaK-getrockneten Cyclohexan erhaltenen Resultate sind in den Tabellen 2 (für Substituenten am C-Phenylkern, Y = H) und 3 (für Substituenten am N-Phenylkern, X = H) zusammengefaßt.

$\sigma^{(a)}$	X	$\lambda_{iso}^{(b)}$ (nm)	$k^{(c)}$ (sec^{-1})	$\Delta E^{(c)}$ (kcal/Mol)	$Z^{(c)}$ (sec^{-1})	$k^{(d)}$ (sec^{-1}) bei 30°C in Äthanol	$\Delta E^{(d)}$ (kcal/Mol)	$Z^{(d)}$ (sec^{-1})
-0,66	NH ₂	≈420	44,9	17,24	$2,2 \cdot 10^{14}$	-	-	-
-0,60	N(CH ₃) ₂	398	3,61 3,66	17,24 16,88	$1,8 \cdot 10^{13}$ $9,6 \cdot 10^{12}$	0,67	17,5	$2,8 \cdot 10^{12}$
-0,357	OH	-	3,64	17,68	$3,7 \cdot 10^{13}$	0,72	15,7	$1,6 \cdot 10^{11}$
-0,268	OCH ₃	371	3,72 3,78	16,75 16,48	$7,9 \cdot 10^{12}$ $5,2 \cdot 10^{12}$	1,12	17,6	$5,9 \cdot 10^{12}$
0,0	H	369	4,60 4,54	16,81 16,65	$1,1 \cdot 10^{13}$ $8,1 \cdot 10^{12}$	1,67	14,2	$3,0 \cdot 10^{10}$
0,266	Cl	373	3,42 3,55	17,06 17,17	$1,2 \cdot 10^{13}$ $1,5 \cdot 10^{13}$	1,75	17,3	$5,7 \cdot 10^{12}$
0,778	NO ₂	415	3,37 3,47	16,43 16,34	$4,1 \cdot 10^{12}$ $3,8 \cdot 10^{12}$	2,17	16,4	$1,4 \cdot 10^{12}$

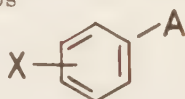
Tabelle 2: Kinetische Daten für die thermische cis → trans Umlagerung von am C-Phenylkern substituierten Benzanilinen

σ (a)	Y	λ_{iso} (b) (nm)	k (c) (sec ⁻¹)	ΔE (c) (kcal/Mol)	Z (c) (sec ⁻¹)	k (d) (sec ⁻¹) bei 30°C in Äthanol	ΔE (d) (kcal/Mol)	Z (d) (sec ⁻¹)
-0,66	NH ₂	404	4,17 4,28	16,48 16,60	5,4·10 ¹² 7,1·10 ¹²	-	-	-
-0,60	N(CH ₃) ₂	420	0,41 0,43	18,81 18,60	2,8·10 ¹³ 2,1·10 ¹³	0,25- -0,79	(e) 12,4-8,8	2,1·10 ⁸ - -1,9·10 ⁶
-0,357	OH	379	0,51 0,52	18,03 18,40	9,9·10 ¹² 1,8·10 ¹³	-	-	-
-0,268	OCH ₃	384	0,56 0,56	18,71 18,63	3,0·10 ¹³ 2,7·10 ¹³	0,24- -0,42	15,5-13,6 (e)	3,5·10 ¹⁰ - -2,6·10 ⁹
0,0	H	369	4,60 4,54	16,81 16,65	1,1·10 ¹³ 8,1·10 ¹²	1,67	14,2	3,0·10 ¹⁰
0,266	Cl	371	6,05 6,20	16,85 16,78	1,5·10 ¹³ 1,6·10 ¹³	3,12	16,9	4,6·10 ¹²
0,778	NO ₂ ^(f)	376	225 185	11,35 10,75	5,2·10 ¹⁰ 1,4·10 ¹⁰	-	-	-

Tabelle 3: Kinetische Daten für die thermische cis → trans Umlagerung von am N-Phenylkern substituierten Benzanilinen

Anmerkungen zu den Tabellen:

- a) Die in den Tabellen angegebene Größe σ ist die Hammettsche σ -Konstante aus der Hammettschen Gleichung $\log k = \sigma \rho + \log k_0$. Die Hammett-Gleichung ist eine empirisch abgeleitete Gleichung und beschreibt für Verbindungen des Typs



den Einfluß von Substituenten X auf die Geschwindigkeitskonstante k (oder die Gleichgewichtskonstante K) einer am Reaktionszentrum A ablaufenden Reaktion. Es zeigt sich (62), daß die Größe der Beeinflussung von k in erster Linie von der Fähigkeit der Substituenten abhängt, die Elektronendichte am Reaktionszentrum (durch Vermittlung über das konjugierte System des Benzolringes hinweg) zu erhöhen oder zu verringern. Als Maß für die Beeinflussung wurde eine Substituentenkonstante σ eingeführt, die sowohl positiv (für elektronenabziehende Substituenten wie NO_2 als auch negativ (für elektronenabgebende Substituenten wie NH_2) sein kann und deren absoluter Zahlenwert die Größe dieses Effektes angibt. Hammett fand, daß gilt

$$\log k - \log k_0 \sim \sigma \quad (14)$$

wobei k_0 die Geschwindigkeitskonstante für die unsubstituierte Verbindung ($X = H$) sein soll. Die Substituentenkonstante σ hängt dabei in erster Näherung nicht von der Art des Reaktionszentrums A und vom Reaktionstyp ab, sondern nur von der Natur von X und seiner Stellung am Ring.

Beim Übergang von Gleichung (14) zur endgültigen Hammett-Gleichung

$$\log k = \sigma \rho + \log k_0 \quad (15)$$

wird als Proportionalitätsfaktor die sogenannte Reaktionskonstante ϱ eingeführt. Sie hängt von der Natur des Reaktionszentrums und der Art der Reaktion ab.

ϱ kann ebenfalls sowohl negative als auch positive Werte annehmen. Im ersten Fall (negativer ϱ -Wert) wird die Reaktion durch Erhöhung der Elektronendichte am Reaktionsort beschleunigt, im zweiten Fall (positiver ϱ -Wert) verlangsamt. Die absolute Größe von ϱ ist ein Maß für die Empfindlichkeit der Reaktion gegenüber Veränderungen der Elektronendichte am Reaktionsort.

Die für σ in dieser Arbeit verwendeten Zahlenwerte wurden der Literatur entnommen (26,27).

- b) λ_{iso} gibt die Wellenlänge an, bei der die cis- und die trans-Form gleiche Extinktionskoeffizienten haben. Im Blitzexperiment sieht man bei dieser Wellenlänge keinerlei Änderung der optischen Dichte, obwohl ein erheblicher Prozentsatz an cis-Form gebildet wurde. Bei Benzalanilin und seinen Derivaten hat langwellig von diesem sogenannten isosbestischen Punkt die cis-Form den größeren Extinktionskoeffizienten und kurzwellig die trans-Form (siehe Spektrum 1, Seite 41). Wo genauere Angaben über λ_{iso} fehlen ist der Effekt der Isomerisierung auf der langwelligen Seite so klein (d.h. die Spektren beider Formen unterscheiden sich nicht oder nur sehr wenig), daß auf eine Festlegung des isosbestischen Punktes verzichtet wurde.
- c) In der Spalte für die einheitlich auf 25°C umgerechneten k-Werte sind normalerweise zwei Geschwindigkeitskonstanten angegeben. Die Messungen zur Bestimmung von k wurden stets kurzwellig und langwellig vom isosbestischen Punkt ausgeführt. Der obere k-Wert ist immer der langwellig gemessene ($\lambda > \lambda_{iso}$), der untere der kurzwellig bestimmte ($\lambda < \lambda_{iso}$). Diese zweifache

Messung von k wurde durchgeführt, nachdem sich herausstellte, daß bei einer Abweichung von mehr als etwa 3% zwischen beiden Werten meist Hydrolyse eine Beeinflussung der $cis \rightarrow trans$ Umlagerung verursacht hatte. Lag eine solche Beeinflussung vor, dann machte sich die dadurch hervorgerufene Störung gerade über den Wellenbereich recht gleichmäßig bemerkbar, in dem auch die Isomerisierung auftrat. Da aber andererseits die Größe des Isomerisierungseffektes auf der langwelligen Seite erheblich kleiner ist als auf der kurzwelligen (manchmal bis um einen Faktor 20), fällt die Störung beim langwellig bestimmten k -Wert stärker ins Gewicht, was zu einer größeren Differenz zwischen den Werten beider Geschwindigkeitskonstanten führt. Die durch Hydrolyse verfälschten k -Werte ergeben dann auch einen Fehler bei der Bestimmung der Aktivierungsenergie ΔE und des Frequenzfaktors Z . Beide werden zu klein. Vor allem Z reagiert sehr empfindlich auf die $cis \rightarrow trans$ Umlagerung katalysierende Prozesse. Wenige Prozent an Hydrolyseprodukten (gemessen an der eingewogenen Substanzmenge) genügen und der Frequenzfaktor sinkt von normalerweise 10^{13} sec^{-1} auf 10^{11} sec^{-1} und weniger ab.

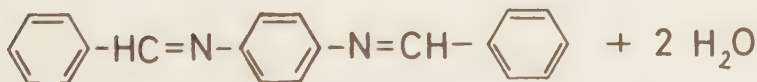
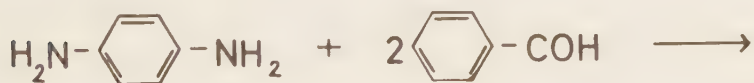
- d) Diese Werte wurden der Literaturstelle (11) entnommen. Sie stellen die bisher einzige umfassende Untersuchung an p - bzw. p' -substituierten Benzalanilinen dar. Allerdings wurde dabei in absolutem Äthanol unter Pufferzusatz gemessen (Natriumazetat in Essigsäure).
- e) Bei diesen beiden Verbindungen wurde von der Pufferkonzentration abhängige Isomerisierung beobachtet (11).
- f) Für die Verbindung Benzal- p -nitroanilin mußte im Temperaturbereich -45°C bis $+15^{\circ}\text{C}$ gemessen werden, da die Isomerisierung bei höherer Temperatur zu schnell verlaufen wäre. Als Lösungsmittel wurde n -Hexan genommen, da Cyclohexan bei $+6,4^{\circ}\text{C}$ in flockiger Form erstarrt.

Drei der in den beiden Tabellen aufgeführten Substanzen zeigen ein von dem der anderen Verbindungen abweichendes Verhalten. Es sind dies:

- α) p-Aminobenzalanilin ($X = \text{NH}_2$, $Y = \text{H}$)
- β) Benzal-p-phenylendiamin ($Y = \text{NH}_2$, $X = \text{H}$)
- γ) Benzal-p-nitroanilin ($Y = \text{NO}_2$, $X = \text{H}$)

α) Die Darstellung der Verbindung erfolgt aus p-Aminobenzaldehyd und Anilin. Der Aldehyd ist polymer und es kann nicht ausgeschlossen werden, daß trotz aller Bemühungen die monomere Form zur Reaktion zu bringen, ein Teil davon bei der Kondensation mit Anilin zur entsprechenden Schiffischen Base noch polymer vorlag. Die Verbindung zersetzt sich außerdem sehr leicht, wobei der Aldehyd schnell wieder polymerisiert. Der theoretische Schmelzpunkt der Verbindung soll bei 111°C liegen. Er konnte aber niemals gefunden werden, sondern stets 120°C und mehr - je nach Alter der Substanz.

β) Beim Benzal-p-phenylendiamin liegen die Verhältnisse ähnlich. Auch hier kann nicht ausgeschlossen werden, daß ein Teil der Verbindung in Form der doppelten Schiffischen Base vorliegt:



In beiden Fällen (α und β) scheinen die Geschwindigkeitskonstanten mindestens um den Faktor zehn zu groß zu sein. Daher wurden diese zwei Verbindungen auch nicht in die spätere Diskussion mit einbezogen.

γ) Elementaranalysen verschiedener Proben von Benzal-p-nitroanilin ergaben stets einen Gehalt von 5 - 10% Verunreinigungen, in erster Linie vermutlich die Ausgangsprodukte. Die dadurch bewirkte Katalyse der cis → trans Umlagerung ergab deshalb k-Werte, die um den Faktor zwei bis drei zu groß sein dürften. Dementsprechend fielen Aktivierungsenergie und Frequenzfaktor zu klein aus. Immerhin konnte ein Effekt gemessen werden, den G. Wettermark (11) nicht gefunden hatte.

3.1.2. Untersuchungen in anderen Lösungsmitteln

Die Lösungsmittel sollten nach folgenden Gesichtspunkten ausgewählt werden:

- a) aprotisch und verschiedene DK-Werte über einen möglichst großen Bereich verteilt
- b) protisch, aber verschieden stark

Bei den an sie gestellten Anforderungen (leichte Reinigung, möglichst gut zu trocknen, photochemische Beständigkeit, gute UV-Durchlässigkeit bis mindestens 250 nm, keine photochemische oder sonstige Reaktion mit der Substanz, keine ausgeprägten Banden im Spektralbereich 450 - 250 nm) war die Auswahl schließlich nicht mehr groß. Außer in Cyclohexan wurden die Untersuchungen daher mit Benzalanilin in folgenden Lösungsmitteln durchgeführt:

Äthanol
Methanol
Acetonitril
konzentrierte Schwefelsäure (96%)

Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Bei Messungen in der Gasphase trat kein meßbarer Isomerisierungseffekt mehr auf. Das kann an der für Gasphasenmessungen kleinen optischen Weglänge (10 cm) liegen, ebenso an einer zu geringen Quantenausbeute. Außerdem muß man die Küvette stark aufheizen. Dadurch kann die Umlagerung

Lösungsmittel	DK	k (sec ⁻¹)	ΔE (kcal/Mol)	Z (sec ⁻¹)
gemessen für $\lambda > \lambda_{1so}$ und $\lambda < \lambda_{1so}$ bei 25°C				
Cyclohexan	2	4,60	16,81	$1,1 \cdot 10^{13}$
		4,54	16,65	$8,1 \cdot 10^{12}$
Äthanol	25	0,82	17,40	$5,1 \cdot 10^{12}$
		0,74	17,38	$4,4 \cdot 10^{12}$
Äthanol (30°C) gepuffert (✱)	?	1,67	14,2	$3,0 \cdot 10^{10}$
Methanol	32	0,65	19,50	$1,4 \cdot 10^{14}$
		0,62	18,90	$4,2 \cdot 10^{13}$
Acetonitril	36	1,91	17,32	$1,0 \cdot 10^{13}$
		1,98	17,20	$8,9 \cdot 10^{12}$
konzentrierte Schwefelsäure	>84	$\approx 10^{-10}$	32 ± 4	$\approx 10^{14}$

(✱) nach Literaturstelle (11)

Tabelle 4: Thermische cis → trans Umlagerung von
Benzalanilin in verschiedenen Lösungsmitteln

schon so schnell werden, daß sie mit der zur Verfügung stehenden Apparatur nicht mehr gemessen werden konnte. Zudem kann die Küvette nicht völlig evakuiert werden, denn dann würden beim Blitzen die "aufgeheizten" Moleküle der Substanz ihre Energie durch Stöße mit umgebenden Gasmolekülen nicht schnell genug verlieren. Es liegt dann für das Einzelmolekül eine wesentlich höhere "innere Temperatur" vor, die mit der Umgebungstemperatur nichts mehr zu tun hat. Die Notwendigkeit ein Inertgas (Stickstoff, Argon, Helium,...) einzufüllen, zwingt aber andererseits

dazu, längere Zeit aufzuheizen bis man den zu einer bestimmten Temperatur gehörenden Sättigungsdampfdruck erreicht hat. Dadurch kann es zu unerwünschten Hydrolyseeffekten kommen, was auch mehrmals nachgewiesen werden konnte.

Auf den Einfluß des Wassergehaltes des Lösungsmittels auf die cis $\rightarrow$ trans Umlagerung wurde schon früher hingewiesen. Die Messungen an einer Reihe von Benzalanilininlösungen in Äthanol mit verschiedenem Wassergehalt werden in Tabelle 5 wiedergegeben.

Wassergehalt in %	k (sec ⁻¹)	ΔE (kcal/Mol)	Z (sec ⁻¹)
gemessen in Äthanol bei 25°C			
4	0,78	17,39	$4,8 \cdot 10^{12}$
8	0,75	17,43	$5,1 \cdot 10^{12}$
15	1,0	17,1	$3,7 \cdot 10^{12}$
20	1,13	16,4	$1,3 \cdot 10^{12}$
25	2,48	15,1	$3,2 \cdot 10^{11}$
30	3,0	13,8	$4,1 \cdot 10^{10}$

Tabelle 5: Kinetische Daten der cis $\rightarrow$ trans Umlagerung von Benzalanilin in Äthanol bei verschiedenem Wassergehalt des Lösungsmittels

In der Tabelle 3 sind bei den Messungen in Äthanol nach Wettermark (11) zwei Verbindungen enthalten, deren cis $\rightarrow$ trans Umlagerung pufferkatalysiert verläuft. Es sind dies N'-Benzal-(NN-dimethyl)-p-phenylendiamin ($Y = N(CH_3)_2$) und p-Benzalanisidin ($Y = OCH_3$). Für solche Fälle läßt sich die jeweils gemessene Geschwindigkeitskonstante k_g in zwei Anteile zerlegen, einen unkatalysierten Anteil k und einen von der Pufferkonzentration abhängigen $k_b[HOAc]$:

$$k_g = k + k_b[HOAc]$$

	k (sec ⁻¹)	ΔE (kcal/Mol)	Z (sec ⁻¹)
	gemessen für $\lambda > \lambda_{iso}$ und $\lambda < \lambda_{iso}$		
p-Methoxybenzalanilin (X = OCH ₃ , Y = H)			
Methanol 25°C	0,48	19,83	2,0 · 10 ¹⁴
	0,40	19,25	5,4 · 10 ¹³
Äthanol 25°C	0,43	19,51	9,5 · 10 ¹³
	0,42	19,29	6,4 · 10 ¹³
Äthanol 30°C (11)	1,12	17,6	5,9 · 10 ¹²
p-Benzalanisidin (X = H, Y = OCH ₃)			
Methanol 25°C	0,070	19,71	2,2 · 10 ¹³
	0,061	19,60	1,6 · 10 ¹³
Äthanol	0,066	19,80	2,3 · 10 ¹³
	0,076	20,20	4,5 · 10 ¹³
Äthanol 30°C (11)	0,17	16,9	3,0 · 10 ¹¹

Tabelle 6: Vergleich der kinetischen Daten für p-Methoxybenzalanilin und p-Benzalanisidin aus dieser Arbeit und (11)

Es ist also möglich, bei bekannter Pufferkonzentration [HOAc] aus den gemessenen Geschwindigkeitskonstanten k_g die Geschwindigkeitskonstante k des unkatalysierten Prozesses zu ermitteln. Dies ergibt für die Verbindung p-Benzalanisidin (X = H, Y = OCH₃) nach (11) einen Wert für k von

$$k = 0,17 \text{ sec}^{-1}.$$

Tabelle 6 enthält für den Substituenten -OCH₃ die im Rahmen dieser Arbeit und nach (11) ermittelten k -Werte für Lösungen in Äthanol. Man stellt eine sehr gute Übereinstimmung der in beiden Arbeiten gemessenen Geschwindig-

keitskonstanten fest, falls man auf gleiche Temperaturen bezieht. Dagegen liegen die Aktivierungsenergien dieser Arbeit um 1,8 kcal/Mol und 3,1 kcal/Mol und die Frequenzfaktoren um eine bzw. zwei Zehnerpotenzen höher.

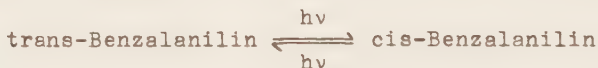
3.2. Untersuchungen zur Bestimmung der Spektren der cis-Verbindungen von Benzalanilin und der zugehörigen konjugierten Säure

3.2.1. Ermittlung des Spektrums von cis-Benzalanilin in Methylcyclohexan-Isopentan

Um aus dem Spektrum für den Gleichgewichtszustand einer Reaktion



das Spektrum von B zu ermitteln, wenn man das von A kennt, gibt es verschiedene Methoden. Für den Fall des photochemischen Prozesses



stellt sich ein stabiles Gleichgewicht mit spektroskopisch meßbarem cis-Anteil erst bei Belichtung unter -100°C ein (18,38-40,44). Eine wesentliche Voraussetzung dazu ist allerdings, daß die Geschwindigkeitskonstante k_{eff} (siehe Seite 15), mit der sich das thermische Gleichgewicht einstellt, klein ist gegen die Geschwindigkeitskonstante k_{opt} für die Einstellung des photostationären Zustandes.

Für die Einstellung dieses photostationären Zustandes bei Einstrahlung mit Licht der Wellenlänge λ und der Intensität I_{λ} gilt

$$\left(\frac{d[\text{cis}]}{dt}\right)_{\text{opt}} \sim (\varphi_{\text{trans}} \cdot \varepsilon_{\text{trans}} \cdot [\text{trans}] - \quad (16)$$

$$- \varphi_{\text{cis}} \cdot \varepsilon_{\text{cis}} \cdot [\text{cis}])_{\lambda} \cdot I_{\lambda}$$

Dabei ist φ_{trans} die Quantenausbeute des Prozesses



und φ_{cis} die des rückläufigen Prozesses. Mit $\varepsilon_{\text{trans}}$ und ε_{cis} werden die molaren Extinktionskoeffizienten beider Isomere bei der betreffenden Wellenlänge λ (angedeutet durch den Index λ) des eingestrahlten Lichtes bezeichnet. Mit

$$c_0 = [\text{cis}] + [\text{trans}]$$

und einer Proportionalitätskonstanten A erhält man aus (16)

$$\left(\frac{d[\text{cis}]}{dt}\right)_{\text{opt}} = A \cdot I_{\lambda} \cdot \varphi_{\text{trans}} \cdot \varepsilon_{\text{trans}} \cdot c_0 - \quad (16')$$

$$- [\text{cis}] \cdot A \cdot I_{\lambda} \cdot (\varphi_{\text{trans}} \cdot \varepsilon_{\text{trans}} + \varphi_{\text{cis}} \cdot \varepsilon_{\text{cis}})$$

Es werde zur Abkürzung vorübergehend gesetzt

$$A \cdot I_{\lambda} \cdot \varphi_{\text{trans}} \cdot \varepsilon_{\text{trans}} \cdot c_0 = B$$

$$\text{und} \quad -A \cdot I_{\lambda} \cdot (\varphi_{\text{trans}} \cdot \varepsilon_{\text{trans}} + \varphi_{\text{cis}} \cdot \varepsilon_{\text{cis}}) = D$$

dann ergibt sich aus (16')

$$\frac{d[\text{cis}]}{B + D[\text{cis}]} = dt.$$

Durch Integration erhält man

$$\frac{1}{D} \left[\ln(B + D [\text{cis}]) \right] \bigg|_{[\text{cis}]=0}^{[\text{cis}]_t} = t$$

$$\ln \left(\frac{B + D [\text{cis}]_t}{B} \right) = D \cdot t$$

Der zeitliche Verlauf der cis-Konzentration gehorcht also der Gleichung

$$[\text{cis}]_t = \frac{B}{D} (1 - e^{-Dt}) \quad (17)$$

$$[\text{cis}]_t = \frac{A \cdot I_\lambda \cdot \varphi_{\text{trans}} \cdot \varepsilon_{\text{trans}} \cdot c_0}{A \cdot I_\lambda \cdot (\varphi_{\text{trans}} \cdot \varepsilon_{\text{trans}} + \varphi_{\text{cis}} \cdot \varepsilon_{\text{cis}})} \cdot \left(1 - e^{-A \cdot I_\lambda \cdot (\varphi_{\text{trans}} \cdot \varepsilon_{\text{trans}} + \varphi_{\text{cis}} \cdot \varepsilon_{\text{cis}}) \cdot t} \right)$$

oder

$$[\text{cis}]_t = \frac{\varphi_{\text{trans}} \cdot \varepsilon_{\text{trans}} \cdot c_0}{\varphi_{\text{trans}} \cdot \varepsilon_{\text{trans}} + \varphi_{\text{cis}} \cdot \varepsilon_{\text{cis}}} \cdot (1 - e^{-t/\tau}) \quad (18)$$

wobei

$$A \cdot I_\lambda \cdot (\varphi_{\text{trans}} \cdot \varepsilon_{\text{trans}} + \varphi_{\text{cis}} \cdot \varepsilon_{\text{cis}}) = \quad (19)$$

$$= 1/\tau_{\text{opt}} = k_{\text{opt}}$$

Für eine bestimmte Wellenlänge λ des eingestrahlteten Lichtes sind alle in Gleichung (19) auftretenden Größen konstant bis auf die Lichtintensität I_λ . Will man die zur Einstellung des photostationären Zustandes nötige Bedingung $k_{\text{opt}} \gg k_{\text{eff}}$ erfüllen, muß nur die Intensität des in die Küvette eingestrahlteten Lichtes groß genug gewählt werden.

Im photostationären Fall erhält man dann aus Gleichung (16) mit

$$\left(\frac{d[\text{cis}]}{dt} \right)_{\text{opt}} = 0$$

oder aus Gleichung (18) unter der Bedingung $t \gg \tau_{\text{opt}}$ für das photostationäre Konzentrationsverhältnis beider Isomere

$$\left(\frac{[\text{trans}]}{[\text{cis}]} \right)_{\lambda} = \left(\frac{\varphi_{\text{cis}}}{\varphi_{\text{trans}}} \cdot \frac{\epsilon_{\text{cis}}}{\epsilon_{\text{trans}}} \right)_{\lambda} \quad (20)$$

Dabei soll der Index wieder die Wellenlänge des Lichtes angeben, mit der die Photostationarität erreicht wurde.

Unter bestimmten Annahmen über die Quantenausbeuten und Extinktionskoeffizienten kann man zusammen mit

$$[\text{cis}] + [\text{trans}] = c_0$$

(c_0 = eingewogene Substanzmenge)

aus Gleichung (20) die Konzentrationen beider Isomere berechnen und aus dem photostationären Spektrum das der cis-Form ermitteln. Die einzelnen Verfahren dieses Spektrum zu bekommen, unterscheiden sich in den zugrunde gelegten Annahmen.

Ein sehr einfaches, aber genaues Verfahren wurde von E. Fischer (44) angegeben. Er bestimmt das photostationäre Spektrum zweimal, jeweils unter Verwendung von monochromatischem Licht zur Einstellung der Photostationarität, einmal mit Licht der Wellenlänge λ_1 , das zweitemal mit λ_2 . Das Konzentrationsverhältnis $[\text{cis}]/[\text{trans}]$ in einem der beiden Fälle erhält man dann lediglich unter der Annahme, daß $\varphi_{\text{cis}}/\varphi_{\text{trans}}$ beidemale gleich war. Falls λ_1 und λ_2 zwei Wellenlängen sind, die sowohl im Spektrum der cis- als auch der trans-Form in der gleichen Absorptionsbande liegen, ist diese Annahme sicher richtig. Liegen λ_1 und λ_2

innerhalb zweier Banden, die zu verschiedenen optischen Übergängen gehören, ändert sich dennoch das Verhältnis der Quantenausbeuten meist nur geringfügig.

Da dieses Verfahren allerdings zwei photostationäre Spektren bei zwei verschiedenen Wellenlängen des eingestrahlichten Lichtes voraussetzt, für diese Arbeit aber bisher aus technischen Gründen erst ein Spektrum zur Verfügung stand, mußte eine andere Methode angewandt werden. Es wurde daher zunächst einmal angenommen, daß gilt

$$\varphi_{\text{cis}} \approx \varphi_{\text{trans}}.$$

Dann ist im photostationären Fall

$$\frac{[\text{trans}]}{[\text{cis}]} = \frac{\epsilon_{\text{cis}}}{\epsilon_{\text{trans}}}.$$

Für Benzalanilin findet man bei $\lambda = 369$ nm einen isosbestischen Punkt (Tabelle 2 und 3). Zur Bestrahlung wurde Licht der Wellenlänge $\lambda = 366$ nm verwendet, also sehr nahe am isosbestischen Punkt. Daher darf angenommen werden

$$\epsilon_{\text{cis}} \approx \epsilon_{\text{trans}}$$

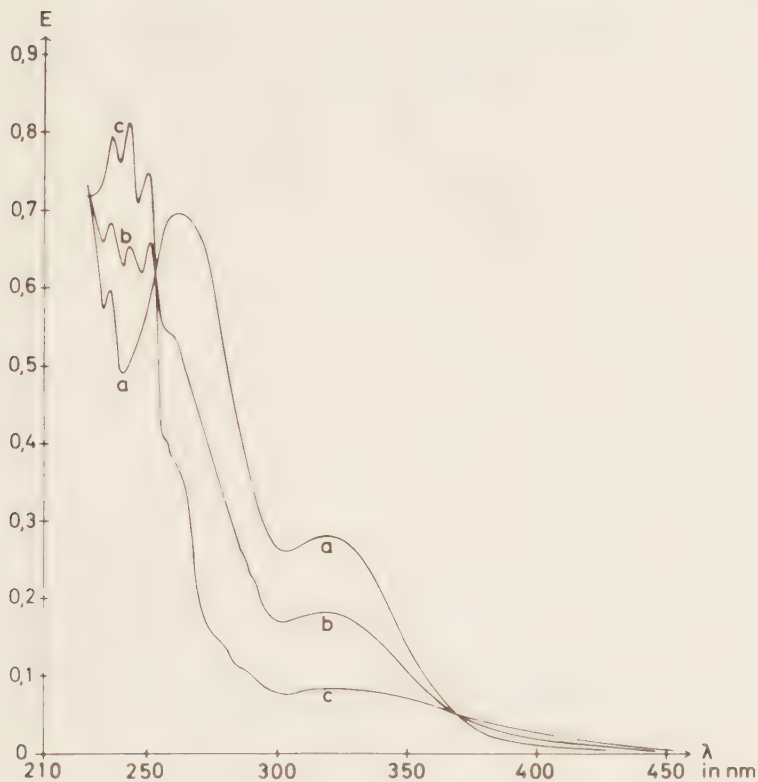
und es gilt schließlich

$$[\text{trans}] = [\text{cis}],$$

also 50% iger Umsatz.

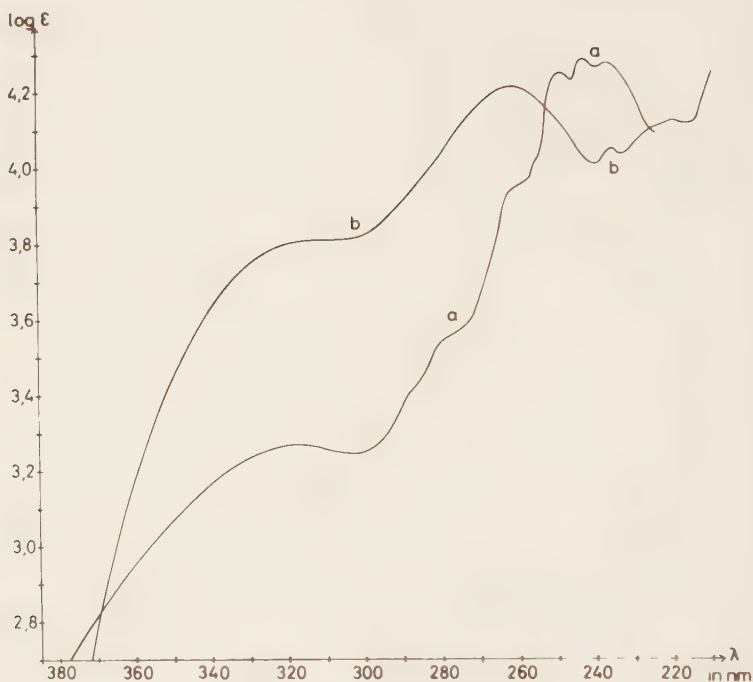
Unter diesen Voraussetzungen wurde (Spektrum 1) aus dem photostationären Spektrum das der cis-Form punktweise zusammengesetzt, wobei angenommen wurde, daß in Benzalanilin normalerweise ausschließlich die trans-Form vorliegt. Im Bereich 300 nm - 230 nm betrugen die Punktabstände jeweils 1 nm, sonst 5 nm. Das Spektrum wurde von Herrn Dr. K.-H. Grellmann (Max-Planck-Institut für Spektroskopie,

Göttingen) aufgenommen, dem ich hier nochmals danken möchte.



Spektrum 1: a) trans-Benzalanilin in Methylcyclohexan-Isopentan (1:1) bei -130°C vor der Belichtung ($c = 4,3 \cdot 10^{-5}$ Mol/l; $d = 1$ cm).
b) Photostationäre Mischung nach Belichtung mit Hg-Linie 366 nm.
c) Spektrum von cis-Benzalanilin aus b) ermittelt.

In Spektrum 2 wurde für die Spektren beider Isomere die konzentrationsunabhängige $\log \epsilon = f(\lambda)$ -Darstellung gewählt.



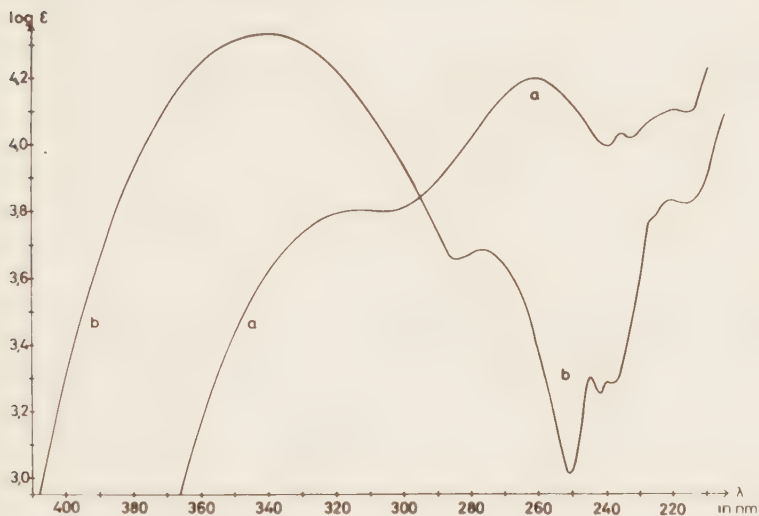
Spektrum 2: $\log \epsilon$ -Werte von a) cis-Benzalanilin (in Methylcyclohexan-Isopentan 1:1) und b) trans-Benzalanilin (in Cyclohexan)

Nach dem Auftauen der Lösung, die das photostationäre Gemisch enthielt, ergab sich wieder das Ausgangsspektrum der trans-Form mit einem geringen Anteil an Hydrolyseprodukten.

3.2.2. Spektrale Veränderungen bei Belichtung von (trans-) Benzalanilin in konzentrierter Schwefelsäure

Es ist schon seit längerer Zeit bekannt (41), daß Benzalanilin in konzentrierter Schwefelsäure protoniert wird und sich das Spektrum der protonierten Form von dem der

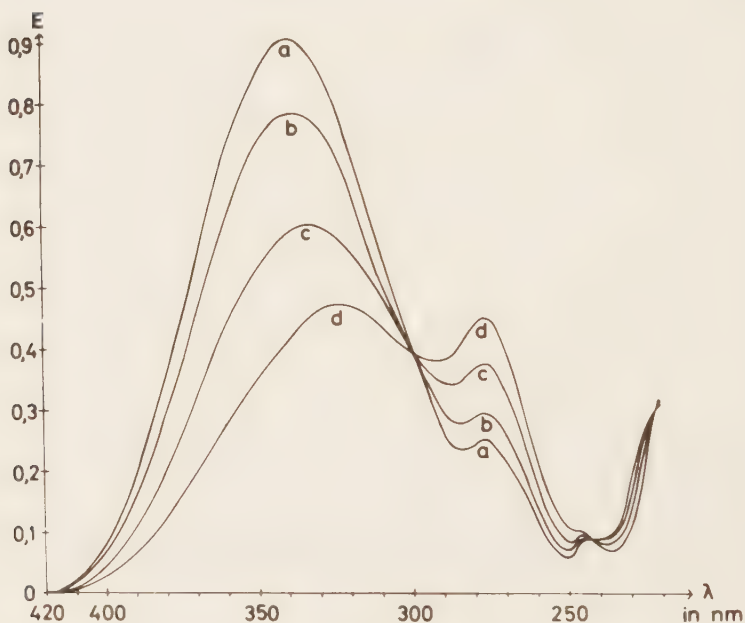
unprotonierten erheblich unterscheidet (Spektrum 3). Die Unterschiede beider Spektren werden in Kapitel 4.2 diskutiert und der Beweis, daß es sich tatsächlich um die protonierte Form des Benzalanilins handelt im Kapitel 3.2.3 über die Kernresonanzuntersuchungen erbracht.



Spektrum 3: a) trans-Benzalanilin in Cyclohexan,
b) trans-Benzalanilin in konzentrierter Schwefelsäure

In wesentlich verdünnterer als 98% iger Schwefelsäure treten zunächst dieselben Veränderungen im Spektrum auf. Daneben erfolgt aber sehr schnelle Hydrolyse der Schiff'schen Base, wobei im Spektrum bei 297 nm eine sehr charakteristische und intensive Bande auftaucht, die vom Benzaldehyd herrührt. Durch diese Bande hat man eine sehr gute Möglichkeit, den Fortgang der Hydrolyse zu beobachten, da schon Mengen von etwas weniger als 5% an Benzaldehyd (bezogen auf die Konzentration an Benzalanilin) im UV-Spektrum diese Bande hervortreten lassen - wenn auch noch sehr schwach. In konzentrierter Schwefelsäure treten da-

gegen Hydrolyseerscheinungen bei Zimmertemperatur erst nach drei bis vier Tagen auf. Beim Arbeiten in 98% iger Schwefelsäure kann also normalerweise - wenn man die Temperatur nicht wesentlich über 40°C erhöht - der Einfluß der Hydrolyse vernachlässigt werden.



Spektrum 4: a) trans-Benzalanilin ($c = 6 \cdot 10^{-5}$ Mol/l; $d = 1$ cm) in konzentrierter Schwefelsäure ohne Belichtung (eventuell etwas Streulicht), b) Lösung a) nach 1 sec Belichtung mit einer Hg-Lampe (60 W, ohne Filter oder Monochromator), c) nach 5 sec Belichtung, d) nach 20 sec Belichtung (photostationär)

Die konjugierte Säure kann ebenfalls isomerisieren. Darüber lagen bisher noch keine Untersuchungen vor. An anderer Stelle dieser Arbeit (Tabelle 4 und Kapitel 4.1) wird über die Kinetik der thermischen Rückreaktion $cis \rightarrow trans$ berichtet. Die spektralen Veränderungen bei Belichtung einer

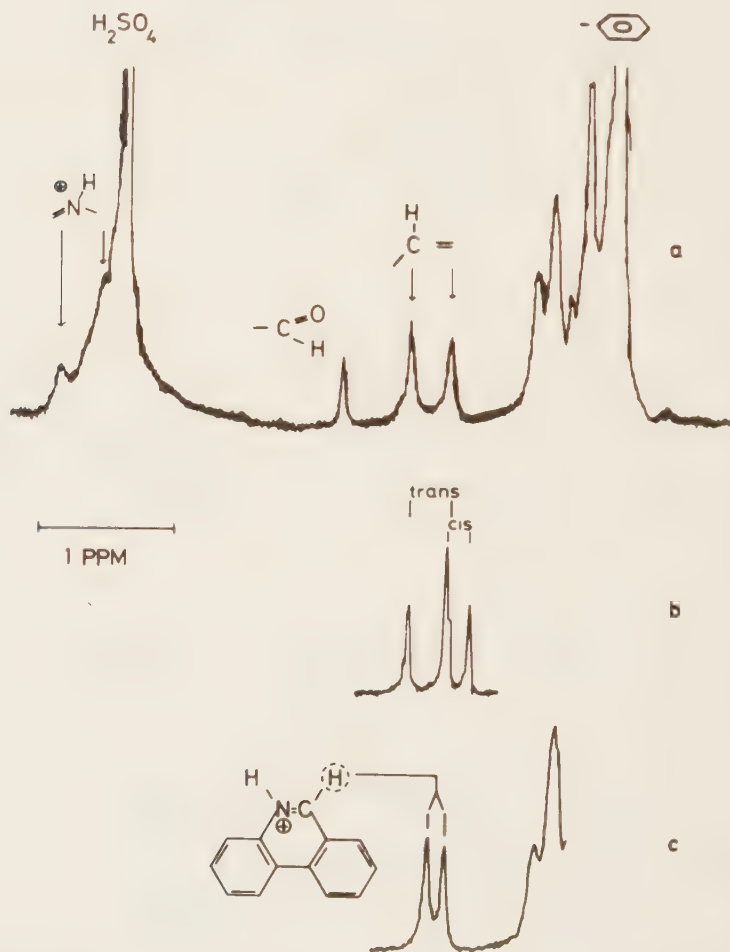
Lösung von trans-Benzalanilin in Schwefelsäure zeigt Spektrum 4. Dabei treten folgende charakteristische Erscheinungen auf:

- a) Man findet drei isosbestische Punkte bei den Wellenlängen 300 nm, 242 nm und 222 nm.
- b) Die Bande bei 341 nm nimmt mit steigender Belichtungszeit ab und ihr Maximum verschiebt sich dabei ins Kurzwellige.
- c) Die Bande bei 277 nm nimmt mit steigender Belichtungszeit zu.

Erhitzt man die Lösung, mit der Spektrum 4d aufgenommen wurde im Ölbad auf 100°C - 150°C, so ist eine Rückreaktion zu beobachten, die am Ende fast wieder Spektrum 4a ergibt. Ganz genau erhält man es allerdings nicht wieder, da inzwischen beim Erhitzen etwas Hydrolyse eingetreten ist.

Die Kernresonanzuntersuchungen (Kapitel 3.2.3) werden zeigen, daß die Ursache für die spektralen Veränderungen sowohl im UV-Spektrum als auch im NMR-Spektrum tatsächlich das Auftreten bzw. Verschwinden der cis-Form von protoniertem Benzalanilin ist. Dann steht die Konzentration an cis-Verbindung in Zusammenhang mit der Intensität der Bande bei 277 nm, die trans-Form mit der Intensität der Bande bei 341 nm. Zur Vereinfachung werden daher von nun an die Banden bei 341 nm als die "trans-Bande" und die bei 277 nm als die "cis-Bande" bezeichnet. Dann kann als Maß für die Konzentration der cis-Form aus den UV-Spektren das Verhältnis der Extinktionswerte der Bandenmaxima von cis- und trans-Bande genommen werden. Den Zusammenhang dieses Verhältnisses $E_{\text{cis-Bande}}/E_{\text{trans-Bande}}$ mit den absoluten Prozentzahlen erhält man über die Kernresonanz.

3.2.3. Kernresonanzuntersuchungen an Benzalanilin in konzentrierter Schwefelsäure



Spektrum 5: Kernresonanzspektrum von a) trans-Benzal-anilin mit einem Zusatz an Benzaldehyd, b) ein Mischspektrum beider Isomere mit einem Gehalt von 46% an cis-Form, c) Phenanthridin, alle in konzentrierter Schwefelsäure

Die im weiteren Verlauf der Arbeit erwähnten Kernresonanzspektren wurden von Herrn Privatdozent Dr. K. Geibel, dem ich an dieser Stelle recht herzlich danken möchte, am Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg aufgenommen.

Die Kernresonanzspektren der konjugierten Säure von (trans-) Benzanilin in konzentrierter Schwefelsäure zeigen für das olefinische Proton ein Dublett, ebenso für das Proton am Stickstoff (Spektrum 5a) mit einer Kopplungskonstanten von

$$J = 17,5 \text{ Hz.}$$

Um festzustellen, ob dieses Dublett mit der Kopplungskonstanten $J = 17,5 \text{ Hz}$ von dem Methinproton stammt, wurde das integrale Signal dieses Protons verglichen mit dem der restlichen Phenylprotonen des Benzanilinmoleküls. Das Intensitätsverhältnis ist 1:10.

Aus der chemischen Verschiebung beider Dubletts (Spektrum 5a) kann auf ein AM-System geschlossen werden, d.h., die Wechselwirkung zwischen dem $=\text{CH}-$ und dem $=\text{N}^+\text{H}-$ Proton ist von mittlerer Stärke. Das zeigt auch das Intensitätsverhältnis der Linien eines Dubletts. Die Kopplungskonstante von $17,5 \text{ Hz}$ für das Dublett von Benzanilin in konzentrierter Schwefelsäure läßt auf eine trans-Stellung beider Protonen schließen, vor allem dann, wenn man sie in Verbindung mit der später noch auftauchenden zweiten Kopplungskonstanten von $10,5 \text{ Hz}$ für das cis-Dublett sieht.

Die Fragen, ob der Stickstoff des Benzanilins protoniert ist und - wenn ja - ob dieses Stickstoffproton dann auch mit dem olefinischen Proton koppelt, konnte durch Spinentkopplungsversuche geklärt werden. Dazu wurden der Schwefelsäure zunächst etwa 30% Azetanhydrid zugesetzt, wodurch sich das Dublett des Stickstoffprotons deutlicher von dem komplexen Signal der Schwefelsäureprotonen absetzt. An-

schließlich durchgeführte Spinentkopplungsversuche am Stickstoff brachten das olefinische Dublett zum Verschwinden. Es tauchte dafür ein Singulett auf. Also koppeln normalerweise das olefinische Proton und das Stickstoffproton.

Die Signale des =CH- Protonendubletts sind in Anbetracht der großen Zähigkeit der Schwefelsäure relativ scharf und gut voneinander getrennt, was auf einen geringen Austausch des Stickstoffprotons hinweist, d.h. die Verweilzeit des Protons am Stickstoff ist groß. Protoniertes Benzalanilin muß daher als schwache Säure betrachtet werden.

Belichtung einer Lösung von (trans-) Benzalanilin in konzentrierter Schwefelsäure führt zum Auftreten eines "Tripletts" (Spektrum 5b) an der Stelle, wo vorher das olefinische Protonendublett lag. Dieses Tripletts erweist sich als die Überlagerung zweier Dubletts, von denen das eine mit dem trans-Dublett ($J = 17,5 \text{ Hz}$) identisch ist, während das neue eine Kopplungskonstante von

$$J = 10,5 \text{ Hz}$$

besitzt. Auf Grund dieser Kopplungskonstanten wird dieses Dublett der cis-Form der konjugierten Säure zugeordnet. Das cis-Dublett nimmt mit steigender Belichtungszeit der Probe auf Kosten des trans-Dubletts zu und verschwindet bei Erwärmung wieder restlos, wobei geringe Hydrolyse eintritt.

Von den als Hydrolyseprodukten auftretenden Verbindungen Anilin und Benzaldehyd zeigt der Benzaldehyd ein sehr scharfes und auffälliges Signal für das Aldehydproton. Dieses Signal wurde in das Spektrum 5a mit aufgenommen, um seine Lage bezüglich des olefinischen Dubletts zu verdeutlichen. Alle anderen Protonensignale von Benzaldehyd und Anilin liegen in der Nähe oder direkt an der Stelle der Phenylprotonen des Benzalanilins und können daher nicht oder nur schlecht zur Abschätzung des Hydrolysegrades heran-

gezogen werden. Das Intensitätsverhältnis des Aldehydprotonensignals zum aromatischen Protonensignal des Benzaldehyds ergibt sich aus dem integralen Spektrum zu 1:5.

Das Auftauchen des neuen (und der cis-Form zugeordneten) Dubletts ist eindeutig mit der Lichteinwirkung verbunden. Da protoniertes Benzalanilin aber mit Licht zu Phenanthridin cyclisieren kann (58,61), muß nachgewiesen werden, daß das neue Dublett nicht etwa von der protonierten Form des Phenanthridins herrührt. Das Kernresonanzspektrum dieser Verbindung (Spektrum 5c) zeigt ein Signal in Form eines Dubletts, allerdings mit einer Kopplungskonstanten von nur 7,7 Hz, die sich auch für das Stickstoffprotonendublett ergibt. Die Differenz der chemischen Verschiebungen zwischen dem =CH- Protonendublett und dem Phenylprotonensignal (das in beiden Verbindungen fast identisch ist) ist im cis-Benzalanilin kleiner als im Phenanthridin und hier wiederum kleiner als im trans-Benzalanilin. Das Phenanthridin-Dublett ist somit recht gut getrennt von den beiden Dubletts des Benzalanilins. Der Anteil an Phenanthridin in den durch die Belichtung erzeugten Mischspektren beider Benzalanilinisomere war in allen Fällen kleiner als 5% (bezogen auf die eingewogene Substanzmenge an Benzalanilin).

Auch das integrale Spektrum zeigt für das Verhältnis von =CH- Protonensignal zum Signal der Restprotonen (ohne das =N⁺H- Proton) einen veränderten Wert von 1:8, gegenüber 1:10 beim Benzalanilin. Alle diese Unterschiede (kleinere Kopplungskonstante, andere chemische Verschiebung und größeres Verhältnis von =CH- Protonensignal zu Restprotonensignal) zwischen dem Benzalanilin- und dem Phenanthridinspektrum in dem Bereich, in dem das olefinische Proton auftaucht, lassen nur den Schluß zu, daß das bei Belichtung auftauchende neue Dublett tatsächlich der cis-Form von protoniertem Benzalanilin zugeordnet werden muß.

Die integralen Signale der cis- und trans-Dubletts im Kernresonanzspektrum von belichtetem Benzalanilin (also einer Mischung beider Isomere) lassen eine Berechnung der Konzentrationsanteile beider Isomere zu. Diese prozentualen Anteile - speziell der cis-Form - an der Gesamtkonzentration sind wichtig für die Verbindung von Kernresonanz- und UV-Spektren.

3.2.4. Verbindung von Kernresonanz- und UV-Spektren

Dazu belichtet man eine 1 molare Lösung an Benzalanilin in konzentrierter Schwefelsäure mit einer Hg-Lampe (150 W) in einem Glaskolben. Der Kolben rotiert um eine um 45° gegen die Horizontale geneigte Achse und taucht in ein Wasserbad konstanter (Zimmer-) Temperatur, während von oben bestrahlt wird. Zieht man zu verschiedenen Zeitpunkten Proben aus der Lösung, dann enthalten diese - je später sie abgenommen wurden - einen immer größeren Anteil an protoniertem cis-Benzalanilin. Nach der gleichzeitigen Aufnahme der NMR- und (in verdünnteren Lösungen, aber aus jeweils der gleichen konzentrierten Stammlösung) der UV-Spektren können aus den integralen Signalen im Kernresonanzspektrum die Konzentrationen an cis-Verbindung und aus den UV-Spektren die zugehörigen Verhältnisse

$E_{\text{cis-Bande}} / E_{\text{trans-Bande}}$ berechnet werden. Von den UV-Spektren her ist bekannt (Kapitel 3.2.2), daß als Maß für die Konzentration an cis-Form das Extinktionsverhältnis $E_{\text{cis-Bande}} / E_{\text{trans-Bande}}$ genommen werden kann. Daher wird dieses Verhältnis in Beziehung gesetzt zu den aus den Kernresonanzspektren ermittelten Prozentsahlen an cis-Form. Die Auftragung

$$\frac{E_{\text{cis-Bande}}}{E_{\text{trans-Bande}}} = f([cis])$$

ergibt recht gut eine Gerade (Abbildung 7), die für jedes Bandenverhältnis im UV-Spektrum sofort den zugehörigen Prozentsatz an cis-Form der konjugierten Säure ablesen

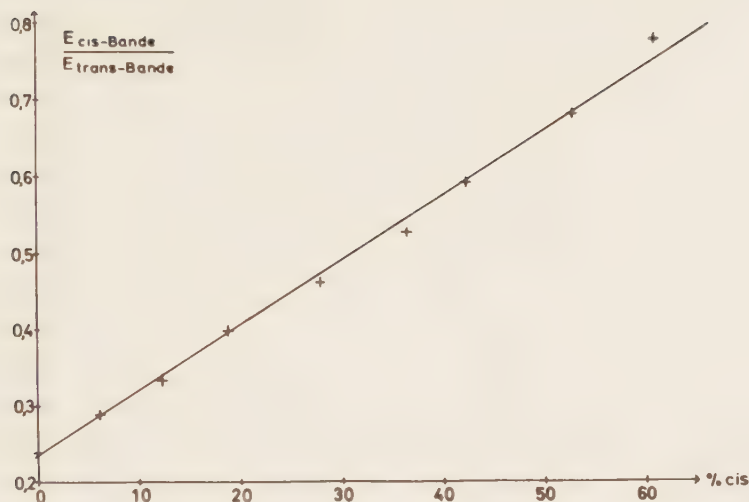
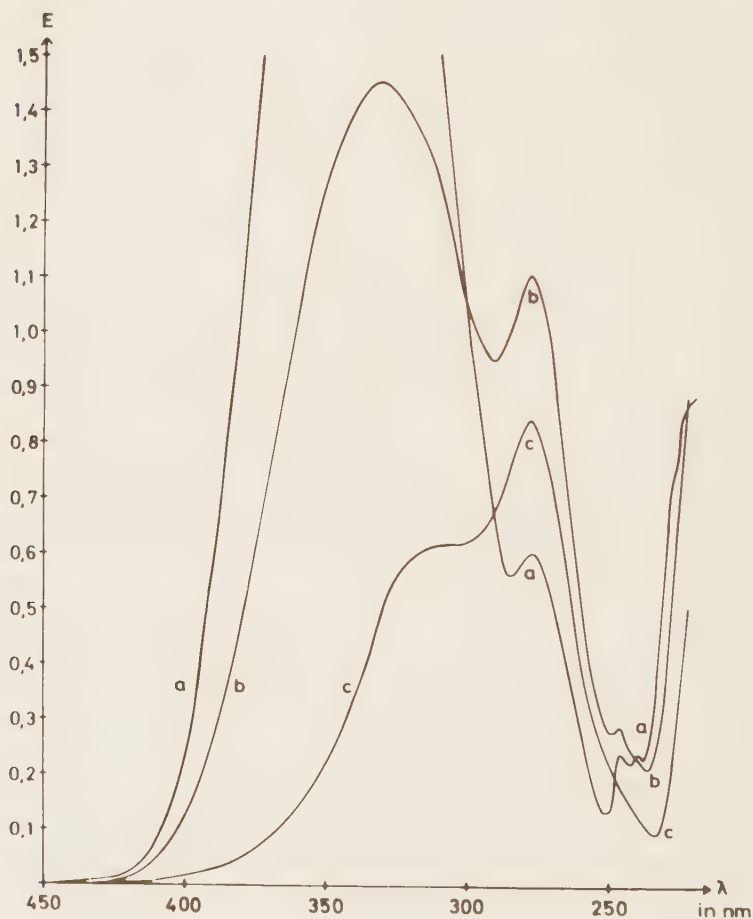


Abbildung 7: Eichgerade zur Bestimmung der Konzentration der cis-Form an konjugierter Säure aus dem Verhältnis der Extinktionswerte von cis- und trans-Bande im UV-Spektrum

läßt. Dabei wurde besondere Aufmerksamkeit demjenigen Bandenverhältnis gewidmet, das man erhält, wenn man vorsichtig (trans-) Benzalanilin unter Lichtausschluß in konzentrierter Schwefelsäure löst. Das NMR-Spektrum zeigt keine erkennbare Menge an cis-Form, was bedeutet, daß weniger als 4% (bezogen auf die Menge an eingewogenem Benzalanilin) vorliegen müssen. Mangels anderer Informationen wurde daher für das Verhältnis $[\text{cis}] / [\text{trans}] = 0$ angenommen. Aus dem UV-Spektrum ergibt sich ein zugehöriges Bandenverhältnis von 0,24. Gerade bei den geringen cis-Konzentrationen und den verdünnten Lösungen wie sie für die UV-Spektroskopie nötig sind, gilt es, jeglichen Lichteinfall zu vermeiden. Schon geringes Streulicht bewirkt die Bildung merklicher Mengen der cis-Verbindung (siehe Spektrum 4a). Deshalb wurden alle Untersuchungen in verdunkelten Räumen bei Rotlicht ausgeführt und zunächst nur die beiden Bandenmaxima und ihre Extinktionswerte bestimmt.

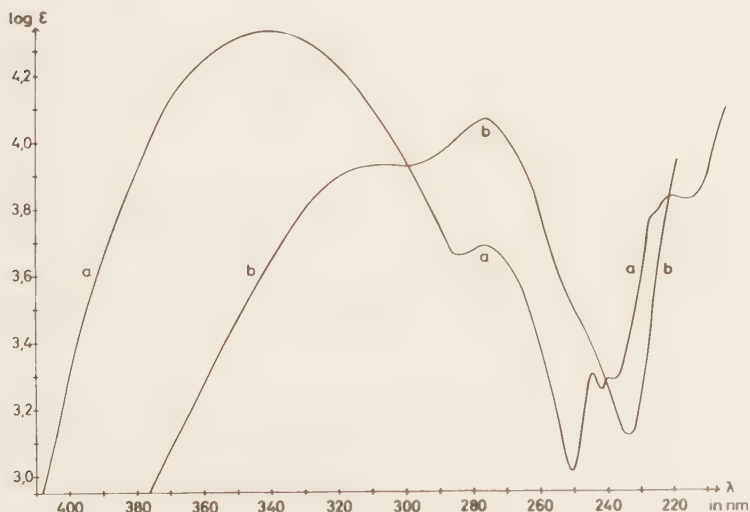
3.2.5. Ermittlung des Spektrums der cis-Form von Benzalanilin in konzentrierter Schwefelsäure



Spektrum 6: Bestimmung des Spektrums der cis-Form von protoniertem Benzalanilin in konzentrierter Schwefelsäure: a) trans-Benzalanilin in konzentrierter Schwefelsäure ($c = 6,15 \cdot 10^{-5}$ Mol/l, $d = 2$ cm), b) Lösung a) nach 20 sec Belichtung mit einer 60 W Hg-Lampe polychromatisch (ergibt 59% cis-Form), c) direkt vom Spektralphotometer geschriebenes Spektrum der cis-Form von protoniertem Benzalanilin in konzentrierter Schwefelsäure ($c = 3,63 \cdot 10^{-5}$ Mol/l).

Mit der in Kapitel 3.2.4 erhaltenen Eichgeraden kann man nun an die Ermittlung des cis-Spektrums der konjugierten Säure von Benzalanilin gehen. Dazu wurde eine Lösung von Benzalanilin in konzentrierter Schwefelsäure einige Sekunden belichtet und dann spektroskopiert. Aus dem gemessenen Verhältnis der Extinktionswerte von cis- und trans-Bande ergibt sich über die Eichgerade die in der belichteten Lösung vorhandene cis-Menge. Nun gibt man in die Küvette im Vergleichsstrahlengang des Spektrometers eine Lösung mit demjenigen Prozentsatz an trans-konjugierter Säure, der nach der Belichtung noch in der Meßküvette übrig geblieben war. Das dann nochmals geschriebene Spektrum, wobei im Meßstrahlengang die belichtete Lösung verbleibt, ergibt direkt aus dem Spektralphotometer das Spektrum der reinen cis-Form. Spektrum 6 zeigt das Ergebnis.

In Spektrum 7 ist für die Auftragung beider Spektren wieder die konzentrationsunabhängige $\log \epsilon = f(\lambda)$ -Darstellung gewählt.



Spektrum 7: Spektrum von a) trans- und b) cis-Benzalanilin in konzentrierter Schwefelsäure: konjugierte Säure von Benzalanilin.

3.3. Bestimmung thermodynamischer Größen für Benzalanilin

Die Ermittlung der beiden Spektren der cis-Form von Benzalanilin und der konjugierten Säure beinhaltet stets auch eine Bestimmung des Konzentrationsverhältnisses $[cis]/[trans]$ in unbelichtetem Benzalanilin. Es mußte zunächst geklärt werden, in wie weit in den Spektren von Benzalanilin (von dem vermutet wird, daß es sich um die beinahe reine trans-Form handelt) cis-Anteile enthalten sind.

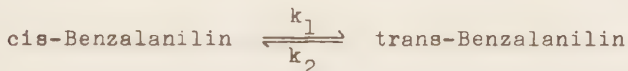
Zur Klärung dieser Frage wurden Kernresonanzuntersuchungen mit einigen der in dieser Arbeit schon erwähnten Schiffischen Basen durchgeführt. Liegen cis- und trans-Form nebeneinander vor, dann sind zwei Signale für das Methinproton zu erwarten. Der Unterschied in der chemischen Verschiebung beider Signale sollte in der Gegend von etwa 0,5 PPM liegen, wie das bei Stilben der Fall ist (60). Das entspricht bei einem 60 MHz Gerät 30 Hz. Da die Umlagerung cis $\rightarrow$ trans bei 25°C mit einer Geschwindigkeitskonstanten von maximal $k = 7 \text{ sec}^{-1}$ (außer Benzal-p-nitroanilin, siehe Tabelle 2 und 3) verläuft, müssen cis- und trans-Proton noch zwei getrennte und unverbreiterte Singulets ergeben. Tatsächlich konnten in keinem Fall diese Singulets beobachtet werden, sondern immer nur eines. Die Gründe dafür können sein:

- a) Der Unterschied in der chemischen Verschiebung beider Protonensignale ist erheblich kleiner als die oben erwähnten 0,5 PPM. Ein kleiner cis-Anteil von nur wenigen Prozent läßt sich dann nicht oder nur schwer nachweisen.
- b) Der Anteil an cis-Form lag unter der Nachweisgrenze des Kernresonanzgerätes, also unter 4% und bei Benzalanilin unter 2% (Benzalanilin wurde als einzige Verbindung mit einem wesentlich empfindlicheren 100 MHz Gerät untersucht).

Falls a) zutrifft kann man sich dadurch helfen, daß man

eine Lösung von Benzalanilin in Cyclohexan bei Zimmertemperatur mit konzentrierter Schwefelsäure ausschüttelt. Das in der Cyclohexanlösung vorliegende Gleichgewicht wird dann in der Schwefelsäure "eingefroren". Die so erhaltene Probe wird NMR- oder UV-spektroskopisch untersucht. Es ergab sich niemals ein meßbarer Prozentsatz an cis-Form. Die bei Zimmertemperatur in einer Lösung von Benzalanilin (thermisches Gleichgewicht vorausgesetzt) in organischen Lösungsmitteln vorliegende Konzentration an cis-Benzalanilin ist also kleiner als 2%.

Da für die Gleichgewichtskonstante K des Prozesses



gilt

$$K = \frac{[\text{cis}]}{[\text{trans}]} = \frac{k_2}{k_1}$$

K aber sehr klein ist, nämlich für Benzalanilin höchstens

$$K = \frac{2}{98} = 0,0204 \quad \text{bei } 22^\circ\text{C}$$

folgt, daß k_2 mindestens um rund den Faktor 50 kleiner ist als k_1 . Da für die Zeitkonstante τ , mit der sich die Gleichgewichtslage eines Prozesses einstellt, der nach obigem Reaktionsmechanismus abläuft, gilt (Seite 15)

$$1/\tau = k_1 + k_2 = k_{\text{eff}},$$

darf also für den Gesamtprozeß die Rückreaktion mit der Geschwindigkeitskonstanten k_2 vernachlässigt werden und es ergibt sich die Geschwindigkeitskonstante der Gesamtreaktion zu

$$1/\tau = k_1 = k_{\text{eff}}$$

Diese Folgerung aus der experimentellen Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten wurde im theoretischen Kapitel 2.2 (siehe Seite 16) schon vorweggenommen.

Außerdem wurde versucht, die Gleichgewichtskonzentration von Benzalanilin in der Gasphase bei erhöhter Temperatur zu ermitteln. Der Grundgedanke war, Benzalanilindampf (unter Vakuum bei 100°C) möglichst schnell von konzentrierter Schwefelsäure absorbieren zu lassen, also das bei 100°C in der Gasphase vorliegende cis-trans Gleichgewicht einzufrieren. Die Versuche bestätigten zwar die Richtigkeit dieser Idee, zeigten aber auch, daß die Schwierigkeiten, die Hydrolyse und eventuell noch katalysierend wirkende Verunreinigungen auszuschließen, nahezu unüberwindlich sind. Trotz der naturgemäß daraus resultierenden großen Unsicherheit seien die Ergebnisse hier wiedergegeben.

Es wurde angenommen

$$K = \frac{[\text{cis}]}{[\text{trans}]} = \frac{1}{99} = 0,0101 \quad \text{bei } 22^\circ\text{C}$$

Nun werden 2 mg Benzalanilin bei 100°C in einem Einliterkolben unter Vakuum in Dampfform überführt und der Dampf von ebenfalls 100°C heißer Schwefelsäure nach Einstellung des thermischen Gleichgewichtes absorbiert. Danach wird abgeschreckt auf Zimmertemperatur und - nach eventueller Verdünnung auf einige 10^{-5} Mol/l - spektroskopiert. Unter Abzug der Hydrolyseprodukte ergibt sich aus dem Bandenverhältnis im UV-Spektrum in Verbindung mit der Eichgeraden (Abbildung 7) eine cis-Konzentration von 3,2%:

$$K = \frac{[\text{cis}]}{[\text{trans}]} = \frac{3,2}{96,8} = 0,0331 \quad \text{bei } 100^\circ\text{C}.$$

Mit $\Delta G = -RT \ln K$
folgt bei $^{\circ}T = 295^{\circ}K$ $\Delta G = 2,68 \text{ kcal/Mol}$
und bei $T = 393^{\circ}K$ $\Delta G = 2,52 \text{ kcal/Mol}$.

In Verbindung mit $\Delta G = \Delta H + T\Delta S$
ergibt sich $\Delta S = 2,0 \text{ cal} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{Grad}^{-1}$
und $\Delta H = 3,3 \text{ kcal/Mol}$.

Der Enthalpieüberschuß der cis-Form gegenüber der trans-Form von 3,3 kcal/Mol erscheint unter Berücksichtigung der recht ungünstigen Versuchsbedingungen befriedigend. Für Stilben erhält man 2,6 kcal/Mol (25). Auf Grund der Unsicherheit bei der Bestimmung der K-Werte und dem bisher geringen Untersuchungsmaterial soll auf eine Deutung dieser Zahlenwerte verzichtet werden.

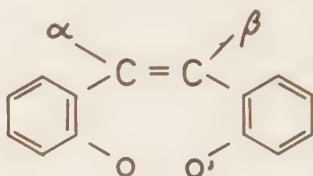
4. Diskussion

4.1. Substituenten- und Lösungsmiteleinflüsse auf die thermische cis $\rightarrow$ trans Rückreaktion

Stilben kann in zwei isomeren Formen vorliegen, ebenso wie Azobenzol und Benzalanilin. Im Normalfall ist die trans-Form die beständigere und liegt zu 99,8% vor (25). Stört man dieses natürliche Gleichgewicht und erzeugt einen höheren cis-Anteil, so wird diese cis-Form allmählich in die trans-Form zurückverwandelt.

Substituenten können nun die Gleichgewichtslage und die Kinetik der Rückreaktion beeinflussen. Veränderung der

Gleichgewichtslage zugunsten der cis-Form erfolgt vor allem durch Einführung sterisch hindernder



Substituenten in die o- oder o'-Stellung der Phenylkerne und die α- oder β-Stellung der =C=C= Doppelbindung (25). Dadurch wird die planare Konfiguration der trans-Form aufgehoben (die cis-Form ist auch bei unsubstituiertem Stilben nicht planar), die freie Energie ΔG zwischen cis- und trans-Form (ursprünglich 3 - 4 kcal/Mol) erheblich reduziert und damit das Gleichgewicht zur cis-Form hin verschoben (siehe Tabelle 8).

Substituenten in m- und p-Stellung an den beiden Phenylkernen haben dagegen - wenn überhaupt - im wesentlichen nur Einfluß auf die Geschwindigkeit der Isomerisierung und eventuell noch die Aktivierungsenergie. Es zeigt sich hierbei für die Stilbenderivate allerdings keine systematische Abhängigkeit für ΔE vom Substituenten (in para-Stellung), wie Tabelle 7 zeigt. Ebenso wenig wird das cis-trans Gleichgewicht durch Substituenten an dem Phenylkern wesentlich verändert (Tabelle 8).

Als Mechanismus für die Isomerisierung nimmt man auf Grund aller heute vorliegenden Daten einen Rotationsmechanismus um die zentrale =C=C= Doppelbindung an, durch den die eine Form über einen abgewinkelten Zwischenzustand (bei Verdrehung um 90°) in die andere übergeführt wird. Dabei öffnet sich die π -Bindung vorübergehend, wobei die an dieser Bindung beteiligten Elektronen während dieser Zeit in der Umgebung der beiden C-Atome mehr oder weniger stark lokalisiert sind. Unter der Annahme eines Rotationsmechanismus liefert

Substanz	mittl. Temp. in °K	ΔE $\frac{\text{kcal}}{\text{Mol}}$	log Z	Phase	Lit.
Stilben	500	36,7	10,43	flüssig	3,4
p-Cl-Stilben	490	37,0	11,1	"	28
p,p'-Dichlor- stilben	460	34,0	11,0	"	28
p-Methoxy- stilben	560	35,5	10,2	"	28
p-Nitrostilben	510	34,0	10,2	"	28
Äthyl- α -methoxy- zimtsäure	530	39,2	11,0	"	29
Methyl-o- methoxyzimtsäure	540	39,4	10,0	"	29

Tabelle 7: Substituenteneinflüsse auf Aktivierungs-
energie und Frequenzfaktor bei der cis→
trans Umlagerung von Stilbenderivaten

Substanz	% cis	ΔG $\frac{\text{kcal}}{\text{Mol}}$
Stilben	0,21	3,7
p-Chlorstilben	< 0,5	> 3,2
p-Nitrostilben	0,09	4,2
p-Methoxystilben	0,24	3,6
p-Bromstilben	0,23	3,6
2,4,6-Trimethylstilben	7,0	1,54
$\alpha\beta$ -Difluorstilben	6,3	1,62
α -Methylstilben	20	0,83

Tabelle 8: Substituenteneinfluß auf das cis-
trans Gleichgewicht und die freie
Energiedifferenz zwischen beiden
Isomeren bei Stilbenderivaten (25)
in (Methyl-) Cyclohexan bei 27°C

der Verlust der π -Bindungsenergie den hauptsächlichen Beitrag zur Aktivierungsenergie. Daher sind die Aktivierungsenergien für Isomerisierungen um $=C=C$ - Doppelbindungen auch relativ hoch, nämlich 33 - 60 kcal/Mol.

Isomerisierungen um $-N=N-$ und $-N=C$ - Doppelbindungen laufen mit erheblich geringeren Aktivierungsenergien ab (siehe Tabelle 1), weshalb in letzter Zeit immer öfter Zweifel auftauchten, ob diese Verbindungen ebenfalls nach einem Rotationsmechanismus isomerisieren. Vor allem seit den Arbeiten von E.R. Talaty und J.C. Fargo (30), über $-N=N$ - Bindungen, D.Y. Curtin, F.J. Grubbs, C.G. McCarty (17,21, 36), sowie D. Wurmb-Gerlich, F. Vögtle, A. Mannschreck, H.A. Staab (20,31) über Imine, scheint ein Umlappmechanismus am Stickstoff bei intakt bleibender $=C=N$ - Doppelbindung für Imine so gut wie sicher und für $-N=N$ - Bindungen zumindest wahrscheinlich zu sein. Dieser Mechanismus setzt ein freies Elektronenpaar voraus und kann daher bei $=C=C$ - Bindungen nicht auftreten. Dabei wird (im Gegensatz zu Stilben) ein linearer Übergangszustand durchlaufen und am Ende des Umlappprozesses haben die vom Stickstoff getätigte σ -Bindung (an welcher der N-Phenylkern sitzt) und das sp^2 -Orbital des freien Elektronenpaares ihre Plätze ausgetauscht.

Dieser lineare Übergangszustand wird dabei in folgenden Schritten erreicht:

- a) Entkoppeln des N-Phenylkerns vom Restmolekül durch Herausdrehen aus der Ebene, die durch den C-Phenylkern und das Iminsystem gebildet wird. Das ist bei den aromatischen Schiffischen Basen schon im Grundzustand der trans-Form weitgehend verwirklicht. Nach neueren Untersuchungen (32-35) beträgt dieser Winkel je nach Substituent zwischen 40° und 65° .
- b) Übergang des Molekülteiles $-C=N-$  in eine lineare

Anordnung, wobei gleichzeitig das sp^2 -Orbital des freien Elektronenpaares in ein p-Orbital und die σ -Bindung des Stickstoffs in sp -Hybridbindung übergehen (siehe Abbildung 6).

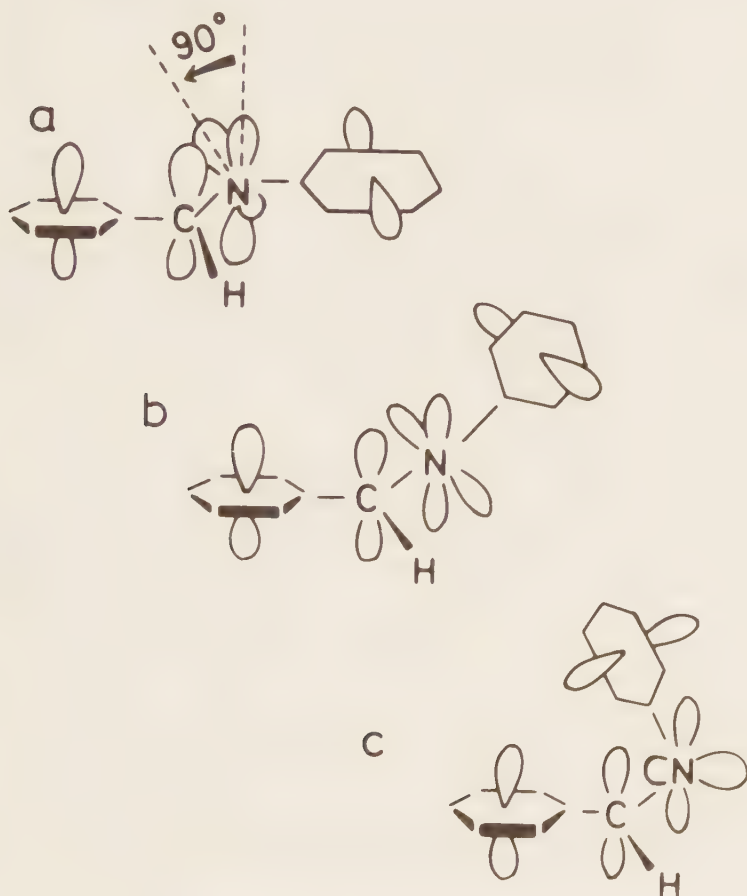


Abbildung 6: Schematische Darstellung zur Verdeutlichung der Wechselwirkungen zwischen den Orbitalen
a) in der trans-Form, b) im Übergangszustand
c) in der cis-Form

- c) Nach Erreichen des linearen Übergangszustandes wird dieser - wenigstens zu einem gewissen Teil - dadurch stabilisiert, daß nun das p-Orbital des freien Elektronenpaares mit den p-Orbitalen des N-Phenylkernes koppeln kann, so daß schließlich in diesem Zustand die Ebenen der beiden Phenylkerne ziemlich genau senkrecht aufeinander stehen.

Der weitere Verlauf zum mehr oder weniger stabilen Endzustand (cis- oder trans-Form) wäre entsprechend zu denken. Bei diesem Umklappmechanismus wird die Aktivierungsenergie im wesentlichen durch die Umordnung der Valenz- und freien Elektronen am Stickstoff bestimmt. Natürlich sind reiner Rotations- oder Umklappmechanismus zwei Extremfälle. Es erscheint (abhängig von der Aktivierungsenergie) durchaus möglich, daß beide Formen nebeneinander auftreten können.

Eine Entscheidung zwischen beiden Mechanismen sollte am eindeutigsten zu treffen sein, wenn man Untersuchungen mit voluminösen Substituenten in den ortho-Stellungen des N-Phenylkerns anstellt. Es ist zu erwarten, daß bei "Rotation" diese sterisch anspruchsvollen Substituenten mit zunehmender Raumerfüllung eine Isomerisierung erschweren, wenn nicht gar unterbinden. Dagegen wird durch "Umklappen" die Isomerisierung kaum behindert, sondern eher noch erleichtert, weil bei starker sterischer Hinderung durch die ortho-Substituenten dieser Hinderung durch Ausbildung des linearen Übergangszustandes ausgewichen werden kann. Genau dieser Effekt zeigt sich in der überwiegenden Mehrzahl aller untersuchten Fälle (17,20,31).

Ein anderer Weg zwischen "Rotation" und "Umklappen" zu unterscheiden, besteht darin, elektronische Substituenteneffekte auf die Isomerisierung zu untersuchen. Während man für den Rotationsmechanismus gewisse Vorhersagen machen kann, ist das für den Umklappmechanismus sehr viel schwerer. Man kann eigentlich nur erwarten, daß Variationen der Sub-

stituenten am C-Phenylkern (oder noch allgemeiner am Kohlenstoff überhaupt) die Isomerisierung weniger beeinflussen als dieselben Substituenten am N-Phenylkern (oder dem Stickstoff selbst). Dies zeigt schon die Tatsache, daß der Austausch einer N-Aryl- gegen eine N-Alkylgruppe die Stabilität an der $=C=N$ - Bindung stark erhöht, die Isomerisierung also erschwert. Auf der Kohlenstoffseite der Doppelbindung ist diese Beeinflussung nicht oder nur wenig vorhanden.

Betrachtet man die Tabellen 2 und 3 (Seite 26 und 27) dieser Arbeit, so stellt man (unter Berücksichtigung der zu diesen Tabellen gemachten Bemerkungen) zwar Schwankungen in den Aktivierungsenergien fest, die größer sind als die im theoretischen Teil angegebenen 5%, aber man findet keinen systematischen Zusammenhang mit den σ -Werten der Substituenten, wenngleich es so aussieht, als wären die Aktivierungsenergien für am N-Phenylkern substituierte Benzal-aniline mit negativen σ -Werten prinzipiell etwas größer als für solche mit positiven σ -Werten. Es erscheint dennoch sinnvoll für alle untersuchten Schiffischen Basen einen Mittelwert für die Aktivierungsenergie und den Frequenzfaktor anzugeben:

$$\overline{\Delta E} = 17,4 \text{ kcal/Mol}$$

$$\overline{Z} = 1,7 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}$$

mit einer maximalen Abweichung für $\overline{\Delta E}$ um 1,4 kcal/Mol und $\overline{Z}$ um eine halbe Zehnerpotenz.

Zur Bestimmung des Substituenteneinflusses auf die Geschwindigkeitskonstanten der Tabellen 2 und 3 wurde die Hammett-Gleichung herangezogen:

$$\log k = \sigma \rho + \log k_0.$$

Es ergibt sich für am C-Phenylkern substituierte Benzal-
aniline ein ρ -Wert von

$$\rho = 0$$

über den gesamten Temperaturbereich von $+15^{\circ}\text{C}$ bis $+65^{\circ}\text{C}$,
also keine Abhängigkeit vom Substituenten.

Für Substituenten am N-Phenylkern erhält man für

$$\rho = 1,75 \pm 0,15$$

ebenfalls im gesamten Temperaturbereich von $+15^{\circ}\text{C}$ bis
 $+65^{\circ}\text{C}$, d.h. es liegt kein isokinetischer Punkt vor.

In Arbeiten von J. Wettermark und Mitarbeitern finden sich
für die entsprechenden Werte folgende Zahlen

Literaturstelle	ρ	
	bei Substitution am C-Phenylkern	bei Substitution am N-Phenylkern
(11)	0,40	2,0
(15)	0,41	1,85

Die Übereinstimmung in den ρ -Werten ist für Substituenten
am N-Phenylkern ausgezeichnet. Der Unterschied zwischen
 $\rho = 0$ und $\rho = 0,40$ bei Substituenten am C-Phenylkern kann
durch die verschiedene Polarität der verwendeten Lösungs-
mittel zustande kommen. Deshalb darf auch hier noch von
einer befriedigenden Übereinstimmung gesprochen werden.

Der relativ große positive ρ -Wert bei Substituenten am
N-Phenylkern sagt aus, daß die Isomerisierung durch Er-
höhung der Elektronendichte am Stickstoff erschwert,

durch Verringerung dagegen erleichtert wird. Man kann das auch wie folgt formulieren. Verringerung der Elektronendichte am Stickstoff erleichtert es dem Molekül den für den Umklappprozeß geforderten linearen Übergangszustand anzunehmen, das freie Elektronenpaar kann besser mit dem π -System des N-Phenylkerns konjugieren und damit erfolgt die Isomerisierung recht leicht und schnell. Sie erfolgt unter Umständen so schnell (Benzal-p-nitroanilin, $Y = \text{NO}_2$) und kann dann zusätzlich noch durch Verunreinigungen (die Substanz ist sehr schlecht genügend sauber zu bekommen) und Wasser katalysiert sein, daß sie sich eventuell der Beobachtung entzieht. Das könnte bei den Messungen von G. Wettermark (11,14,15) der Fall gewesen sein. Daher fand er für diese Verbindung keine Isomerisierung (siehe auch Tabelle 3), was ihn dazu veranlaßte, anzunehmen, in diesem Molekül stünden die beiden Phenylkerne senkrecht zueinander und die σ -Bindung des Stickstoffs hätten schon die im Übergangszustand geforderte sp Hybridbindung angenommen, womit sich die fehlende Isomerisierung erklärt.

Das ist aber sicher nicht richtig. Messungen von H.B. Bürgi und J.D. Dunitz (35) unterstützen den in dieser Arbeit vertretenen Standpunkt. Beide Autoren führten Röntgenstrahluntersuchungen an Benzalanilin und p-Methylbenzal-p-nitroanilin im Festkörper durch. Sie fanden:

- a) die Röntgenreflexionsspektren sind den Lösungsmittelspektren sehr ähnlich.
- b) im p-Methylbenzal-p-nitroanilin ist der N-Phenylkern um 50° aus der Ebene herausgedreht, die durch das Restmolekül gebildet wird (Benzalanilin 55°).

Zusammen mit den Feststellungen in dieser Arbeit

- c) Substituenten am C-Phenylkern haben keinen Einfluß auf die Isomerisierung und damit die Struktur des

Moleküls (woraus folgt, daß dann auch der N-Phenylkern der Verbindung Benzal-p-nitroanilin nur etwa 50° bis 60° aus der Ebene gedreht sein sollte),

- d) im Falle des Auftretens einer Isomerisierung ist aus der Hammett-Gleichung eine Geschwindigkeitskonstante $k = 100 \text{ sec}^{-1}$ zu erwarten,
- e) ein Effekt mit einer Geschwindigkeitskonstanten $k = 205 \text{ sec}^{-1}$ wird gefunden und auf Grund seines Spektrums und seiner Temperaturabhängigkeit als Isomerisierung angesehen,
- f) die gefundenen k-Werte für Benzal-p-nitroanilin erfüllen die Hammett-Gleichung recht gut,

muß man für die Wettermarkschen Befunde nach einer anderen Erklärung suchen. Es könnte - wie schon erwähnt - Katalyse durch Hydrolyseprodukte und Wasser vorliegen.

Zusammenfassend kann über die Substituenteneinflüsse gesagt werden:

Substitution am N-Phenylkern beeinflusst die cis $\rightarrow$ trans Umlagerung wesentlich mehr als Substitution am C-Phenylkern. Geht man von der inzwischen wohl als bewiesen anzusehenden Tatsache aus, daß die Benzalaniline auch in der trans-Form nicht planar sind, sondern der N-Phenylkern um 50° bis 60° aus der Ebene des Restmoleküls gedreht ist, dann ergibt der oben geschilderte Befund eine weitere Stütze für einen Umklappmechanismus bei der Isomerisierung.

Nimmt man zunächst einmal an, das Molekül sei eben, dann besteht völlige Konjugation über das gesamte Molekül hinweg und im Fall eines Rotationsmechanismus um die $=C=N$ -Doppelbindung sollten Substituenteneffekte von beiden Seiten des Moleküls etwa gleich stark diese Rotation beein-

flussen. Ist nun das Molekül nicht eben - wie das bei den Benzalanilinen der Fall ist -, wird die Konjugation über das Gesamtmolekül hinweg geschwächt. Das Molekül "zerfällt" dann in zwei konjugierte Systeme

- a) C-Phenylkern und $-\text{CH}=\text{N}-$ Gruppe (sowie geringer Anteil des N-Phenylkernes)
- b) N-Phenylkern und freies Elektronenpaar am Stickstoff.

Dies wurde durch theoretische (47) und experimentelle Arbeiten (41) bestätigt. Die vorher vorhandene Konjugation über das Gesamtmolekül erfährt am Stickstoff einen "Bruch". Deshalb sollten bei Vorliegen eines Rotationsmechanismus Substituenteneinflüsse vom C-Phenylkern her wesentlich besser über das dort noch intakte konjugierte System auf die Doppelbindung übertragen werden und Substituenteneinflüsse vom N-Phenylkern auf die Doppelbindung wegen der Unterbrechung des diesen Einfluß übertragenden konjugierten Systems am Stickstoff nur geringen Einfluß ausüben.

Die tatsächlichen Verhältnisse liegen aber - wie gezeigt - genau umgekehrt und das läßt sich zwanglos nur durch die Annahme erklären, daß das Reaktionszentrum für die Isomerisierung in dem konjugierten System bestehend aus N-Phenylkern und Stickstoff (mit seinem freien Elektronenpaar) liegen muß, d.h. es spricht alles für den Umklappmechanismus am Stickstoff.

Die in Tabelle 5 (Seite 34) zusammengefaßten Meßergebnisse zeigen den Einfluß von Wasser und der dadurch gebildeten Hydrolyseprodukte auf die $\text{cis} \rightarrow \text{trans}$ Umlagerung. Man sieht, daß bei 30% Wasserzusatz die Aktivierungsenergie um 20% zurückgeht, der Frequenzfaktor sich um zwei Zehnerpotenzen verringert und die Reaktion um den Faktor vier beschleunigt wird. In Cyclohexan führen Wasserzusätze, die etwa um den Faktor 50 - 100 geringer sind zu den gleichen

Ergebnissen, da hier unter anderem die Aktivität des Wassers nicht durch Wasserstoffbrückenbildung mit dem Lösungsmittel (wie beim Alkohol) stark herabgesetzt wird.

Bei der Diskussion des Lösungsmiteleinflusses auf die cis $\rightarrow$ trans Umlagerung treten zwei Effekte nebeneinander auf, die sich leider überlappen und nicht zu trennen sind, da das vorliegende Untersuchungsmaterial aus früher schon erwähnten Gründen noch zu gering ist.

In polaren aprotischen Lösungsmitteln (Cyclohexan, Acetonitril,...) verläuft die Reaktion im Lösungsmittel mit der größeren DK deutlich langsamer (siehe Tabelle 4 auf Seite 33). Die Aktivierungsenergie steigt geringfügig an. Aus dieser Tatsache kann man schließen, daß die gebildete cis-Verbindung in Acetonitril (höhere DK) stabilisiert wird und deshalb dort länger lebt. Das heißt aber, die cis-Verbindung besitzt ein kleineres Dipolmoment als die Verbindung im Übergangszustand. Darüber hinaus scheint die cis-Form auch ein größeres Dipolmoment als die trans-Form zu haben (42).

Diesem von der DK abhängigen Effekt überlagert sich nun noch ein weiterer, der in der Reihe Äthanol, Methanol, konzentrierte Schwefelsäure von der schwachen Wasserstoffbrückenbildung über die stärkere Wasserstoffbrückenbildung bis zur Protonierung reicht. Abgesehen von beträchtlichen spektralen Veränderungen, über die noch zu reden sein wird, treten hier eine weitere Verlangsamung der Reaktion und eine Erhöhung der Aktivierungsenergie auf. Vergleicht man die Messungen in Methanol und Acetonitril (etwa gleiche DK) so stellt man fest, daß hierbei im Methanol die Geschwindigkeitskonstante nochmals um den Faktor drei kleiner und die Aktivierungsenergie um 2 kcal/Mol größer geworden ist, was auf die Wasserstoffbrückenbildung vom Lösungsmittel zum freien Elektronenpaar am Stickstoff zurückzuführen ist. In Schwefelsäure schließlich hat man

fast ähnliche Zustände vorliegen wie im Stilben. Da die Messungen in Schwefelsäure wegen der großen Aktivierungsenergie bei stark erhöhter Temperatur (120°C - 160°C) vorgenommen werden müssen, andererseits bei diesen Temperaturen durch das Restwasser (3% - 5%) Hydrolyseprozesse und außerdem noch Sulfonierungsreaktionen schon eine merkwürdige Rolle spielen, sind die kinetischen Größen nicht mit der sonst üblichen Genauigkeit anzugeben.

Man stellt jedenfalls fest, daß durch die wachsende Beanspruchung des freien Elektronenpaares am Stickstoff eine immer stärkere Erschwerung der Isomerisierung erfolgt, da das Elektronenpaar mehr und mehr durch die Wasserstoffbrückenbildung und schließlich die Protonierung an der Wechselwirkung mit dem N-Phenylkern gehindert wird. Hand in Hand mit dieser Wechselwirkung geht eine Zunahme der Konjugation mit dem Restmolekül, was ein Anwachsen der Aktivierungsenergie zur Folge hat. Da die trans-Form dabei auch noch eine immer ebenere Konfiguration annehmen dürfte, wird vermutlich der Umklapp- allmählich über Mischformen in einen Rotationsmechanismus wie beim Stilben übergehen. Auch spektroskopisch läßt sich die weitaus größere Stilbenähnlichkeit von protoniertem Benzalanilin (verglichen mit unprotoniertem) beweisen (siehe Kapitel 4.2).

4.2. Spektren der cis-Form von Benzalanilin und der konjugierten Säure

In völlig konjugierten Systemen bewirkt das Austauschen einer $=\text{CH}-$ gegen eine $=\text{N}-$ Gruppe normalerweise nur geringfügige spektrale Veränderungen (46). Daher ist es zunächst nicht verständlich, warum die Spektren von Stilben ($\lambda_{\text{max}} = 294 \text{ nm}$, $\epsilon_{\text{max}} = 2800$ (45)) und Benzalanilin (Schulter bei $\lambda = 314 \text{ nm}$, $\epsilon = 6500$; $\lambda_{\text{max}} = 262 \text{ nm}$, $\epsilon_{\text{max}} = 16000$, Spektrum 2b) so sehr verschieden sind. Während Stilben bei 294 nm eine intensive Bande besitzt, die dem gesamten konjugierten System zugeordnet werden kann, ist die entsprechende Bande

im Benzalanilin (bei 314 nm) sehr viel schwächer. Das Azobenzol ähnelt hier noch mehr dem Stilben (50). Die Reduzierung der entsprechenden Bandenintensität im Benzalanilin ist auf die verminderte Konjugation in diesem Molekül zurückzuführen (41,51), weil der N-Phenylkern mit dem freien Elektronenpaar am Stickstoff in Wechselwirkung tritt und die Koplanarität des Gesamtmoleküls aufgehoben wird. Man kommt also spektroskopisch zu demselben Befund wie bei der Untersuchung des Substituenteneinflusses auf die Kinetik der cis $\rightarrow$ trans Isomerisierung substituierter Benzalaniline (Kapitel 4.1).

Die Reduzierung der Bandenintensität in der Gegend von 300 nm kann daher als Maß dafür genommen werden, wie stark die Konjugation reduziert und die Koplanarität aufgehoben wurde - im Vergleich zu Stilben. Ein Rest von Konjugation bleibt aber im trans-Benzalanilin noch erhalten, wie das Auftreten der Schulter bei 314 nm zeigt (Spektrum 2b).

Wie schon im ersten Teil der Diskussion ausgeführt wurde, führt die Aufhebung der Koplanarität im Benzalanilin zu einem "Bruch" der Konjugation am Stickstoff. Das Spektrum vom Benzalanilin sollte daher Anteile der beiden Molekülbruchstücke enthalten:

a) Benzaldehydmethylimid



b) Anilin



Benzaldehydmethylimid besitzt bei 244 nm eine Bande, die in diesem Molekül nur dem konjugierten System zugeordnet werden kann, Benzalanilin absorbiert bei $\lambda_{\text{max}} = 262 \text{ nm}$. Der Unterschied in der Bandenlage kommt durch einen induktiven Effekt der benachbarten Phenylgruppe zustande. Eine Phenylgruppe kann sowohl mesomer als auch induktiv wirken

(ist das Molekül nicht planar, dann überwiegt der induktive Effekt). Das führt zu einer langwelligen Verschiebung der entsprechenden Bande. Dies ist im Benzalanilin der Fall, weswegen die Bande bei 262 nm dem Benzaldehyd-methylimidanteil des Moleküls zugeordnet werden kann. Ähnliches läßt sich auch für das Anilin zeigen (41,47).

Auch alle Lösungsmiteleinflüsse bestätigen die angenommene Struktur des Moleküls. Spektroskopiert man einmal in Hexan und dann in Äthanol, so findet man in Äthanol ein Anwachsen der langwelligen Bande bei 314 nm, während die kurzwellige bei 262 nm in ihrer Intensität reduziert wird (41). Dieser Lösungsmiteleffekt ist anormal. Er läßt sich aber damit erklären, daß durch die Wasserstoffbrückenbildung das freie Elektronenpaar in seiner Wechselwirkung mit dem N-Phenylkern beeinträchtigt wird, weswegen die Konjugation über das Gesamtmolekül verstärkt (größere Intensität der Bande bei 314 nm) und gleichzeitig der vom Benzaldehyd-methylimid herrührende Anteil verringert wird (reduzierte Intensität der Bande bei 262 nm). Extrem ausgeprägt ist dieser Effekt bei Benzalanilin in konzentrierter Schwefelsäure. Abgesehen von der großen langwelligen Verschiebung des Spektrums infolge der hohen Polarität des Lösungsmittels zeigt das Spektrum der konjugierten Säure starke Stilben-ähnlichkeit:

	Benzalanilin	Stilben	Benzalanilin protoniert
λ (nm)	314	294	341
ϵ	6500	28000	21500

Vor allem der große ϵ -Wert bei 341 nm läßt auf eine sehr starke Konjugation über das Gesamtmolekül schließen (Spektrum 3). Darüber hinaus tritt im Spektrum der trans-Form der konjugierten Säure (Spektrum 3, 6 oder 7) noch bei $\lambda = 277$ nm eine weitere wesentlich schwächere Bande auf.

Dieselbe Bande findet man auch im Spektrum von Benzaldehydmethylimid (in konzentrierter Schwefelsäure) bei $\lambda = 278$ nm. Diese Benzaldehydmethylimidbande besitzt einen Extinktionskoeffizienten von $\epsilon_{\max} = 20000$. Sie tritt aber im Spektrum der trans-Form der konjugierten Säure nur schwach auf. Man kann daraus - in Verbindung mit der starken Konjugation über das Gesamtmolekül - einen nur noch geringen Einfluß (verglichen mit unprotoniertem Benzalanilin) der "Molekülbruchstücke" auf das Spektrum ableiten. Der Vergleich der Spektren von Stilben und protoniertem Benzalanilin zeigt also:

- a) Protoniertes Benzalanilin (konjugierte Säure von Benzalanilin) und Stilben sind sehr ähnlich.
- b) Protoniertes trans-Benzalanilin hat sicher eine fast ebene Konfiguration (so wie Stilben, das in der trans-Form völlig eben ist).
- c) Fast eben deshalb, weil die Bande bei 277 nm auf einen geringen Einfluß des Benzaldehydmethylimid schließen läßt.
- d) Außerdem ist der $\epsilon_{\max}$ -Wert für protoniertes Benzalanilin immer noch merklich geringer als für Stilben.
- e) Benzaldehyd kann für das Auftreten der Bande bei 277 nm nicht verantwortlich sein, denn er absorbiert (in konzentrierter Schwefelsäure) bei 297 nm.

Das Spektrum der cis-Form von protoniertem Benzalanilin (Spektrum 6 oder 7) läßt dagegen eine erhebliche Reduzierung der Konjugation erkennen. Dadurch wird das Maximum der trans-Form bei 341 nm zu kürzeren Wellenlängen verschoben (Schulter bei 305 nm und die Bandenintensität erheblich vermindert. Den gleichen Effekt findet man beim Übergang von Stilben zu seinen sterisch behinderten Derivaten (45).

Außerdem führt die stärkere Aufhebung der Konjugation natürlich zu einer Vergrößerung der Intensität der Bande bei 277 nm und zeigt damit den steigenden Einfluß des Benzaldehydmethylimids auf das Spektrum der cis-Form der konjugierten Säure. Auffallend ist auch die Ähnlichkeit der Spektren von trans-Benzalanilin (in Cyclohexan, Spektrum 2b) und der cis-Form von protoniertem Benzalanilin (in konzentrierter Schwefelsäure, Spektrum 7b) im Wellenlängenbereich von 390 nm - 250 nm. Es darf daher angenommen werden, daß die beim Benzalanilin (in Cyclohexan) schon in der trans-Form vorhandene Aufhebung der Koplanarität - und damit der Konjugation - bei der konjugierten Säure erst in der cis-Form erfolgt. Genauere Betrachtung läßt sogar den Schluß zu, daß bei protoniertem Benzalanilin selbst in der cis-Form noch eine stärkere Konjugation über das Gesamtmolekül vorhanden ist als bei trans-Benzalanilin in Cyclohexan.

Bei der cis-Form von Benzalanilin (in Methylcyclohexan-Isopentan) liegen die Verhältnisse etwas anders (Spektrum 2a). Sieht man zunächst von der Feinstruktur des Spektrums ab, so ergibt sich folgendes Bild.

Im cis-Benzalanilin ist die Konjugation (gegenüber trans-Benzalanilin) nochmals erheblich reduziert. Die Schulter der trans-Form bei 314 nm ist noch einmal stark verringert. Es taucht bei 315 nm eine schwache Bande auf. Die Intensität der Bande bei 262 nm im trans-Spektrum, die dem Benzaldehydmethylimid unter dem induktiven Einfluß des benachbarten Phenylkerns zuzuordnen ist, wird ebenfalls vermindert. Dafür tritt im Bereich von 225 nm - 255 nm ein neues - vorher nicht vorhandenes - kräftiges Absorptionsmaximum auf mit $\lambda_{\max}$ zwischen 240 nm und 245 nm. Die genaue Lage des Maximums ist wegen der überlagerten Feinstruktur nicht anzugeben. Sicher ist jedenfalls, daß diese Bande dem Benzaldehydmethylimid ($\lambda_{\max} = 244$ nm) oder dem Benzaldehyd ($\lambda_{\max} = 242$ nm) zugeordnet werden muß. Die Reduzierung

der Intensität der Bande bei 262 nm in Verbindung mit dem Auftauchen dieses neuen Maximums läßt nur den einen Schluß zu, daß der induktive Einfluß des benachbarten N-Phenylkerns auf das Benzaldehydmethylimid fast nicht mehr vorhanden ist. Der N-Phenylkern muß sich also noch erheblich weiter als das schon in der trans-Form der Fall war aus der Ebene des Restmoleküls herausgedreht haben. Der Winkel kann allerdings noch nicht ganz 90° betragen, sonst müßte die Bande bei 316 nm verschwunden sein. Sie zeigt ja immer noch eine - wenn auch minimale - Konjugation über das Gesamtmolekül an.

Für die flache Bande in der Gegend von 400 nm im Spektrum der cis-Verbindung fehlt bisher noch die Erklärung. Es könnte sich aber um einen im trans-Molekül so gut wie verbotenen durch die stärkere Aufhebung der Konjugation im cis-Molekül aber teilweise erlaubten Übergang handeln.

Die Feinstrukturen des Spektrums im Bereich von 275 nm - 290 nm können dem Benzaldehydmethylimid (Vorbanden bei 278 nm und 287 nm) oder dem Benzaldehyd (Vorbanden bei 280 nm und 289 nm) zugeschrieben werden. Auch hier ist wegen der großen Ähnlichkeit beider Spektren keine eindeutige Zuordnung möglich. Es dürfte sich aber wohl - ebenso wie bei dem Maximum im Bereich von 240 nm - 245 nm - um das Benzaldehydmethylimid handeln.

Zwischen 235 nm und 260 nm treten einige kleinere Banden auf und zwar bei 237,5 nm, 243,5 nm, 249,5 nm, 256 nm und 259 nm - 261 nm. Nun besitzen die fünf intensivsten Feinstrukturbanden von Benzol gerade die Wellenlängen 238,5 nm, 243,7 nm, 249,1 nm, 255,4 nm und 261,1 nm. Es liegt daher die Vermutung nahe, daß der N-Phenylkern durch sein noch weiteres Herausdrehen aus der Molekülebene (verglichen mit trans-Benzalanilin) für das Auftreten der Feinstrukturbanden von Benzol verantwortlich zu machen ist.

Die spektroskopischen Unterschiede zwischen cis- und trans-Benzalanilin lassen sich in folgenden wesentlichen Punkten zusammenfassen:

- a) Die Konjugation ist im cis-Molekül verglichen mit dem trans-Molekül erheblich reduziert (Vergleich der Bandenintensität bei 315 nm).
- b) Im cis-Spektrum treten die Banden von Benzaldehydmethylimid auf. Die gleiche Bande ist im trans-Spektrum durch einen induktiven Effekt des benachbarten N-Phenylkernes langwellig verschoben.
- c) Die noch stärkere Aufhebung der Konjugation im cis-Molekül führt dazu, daß im cis-Spektrum die Feinstrukturbanden von Benzol gefunden werden. Diese Benzolbanden werden vermutlich vom N-Phenylkern hervorgerufen.

5. Zusammenfassung

Der Einfluß von p-Substituenten auf die Kinetik der Isomerisierung von monosubstituierten Benzalanilinen ist unterschiedlich, je nachdem, an welchen Phenylkern substituiert wird. Einflüsse auf die Umlagerung bei Substitution am C-Phenylkern sind in unpolaren Lösungsmitteln nicht zu bemerken. Dagegen kann aus den Substituenteneffekten am N-Phenylkern auf eine Erleichterung der cis $\rightarrow$ trans Umlagerung bei stark elektronenabziehenden Gruppen geschlossen werden.

Die Einflüsse von Lösungsmitteln lassen sich aufspalten in einen, der nur von der DK des Lösungsmittels abhängt und einen zweiten, der von der Fähigkeit des Lösungsmittels abhängt, Wasserstoffbrücken auszubilden oder zu protonieren. Der erste der Effekte deutet auf eine Stabilisierung der cis-Form im Medium mit der höheren DK hin, der zweite auf eine Beteiligung des freien Elektronenpaares am Stickstoff an der Isomerisierung.

Tatsächlich lassen sich alle Resultate erklären, wenn man folgende Annahmen über die Struktur der Benzalaniline macht:

- a) Sie sind schon in der trans-Form nicht planar. Damit ist das konjugierte System erheblich gestört.
- b) Der N-Phenylkern tritt in Wechselwirkung mit dem freien Elektronenpaar am Stickstoff.
- c) Die cis-Form hat beim Benzalanilin ein größeres Dipolmoment als der lineare Übergangszustand.

In Verbindung mit der gefundenen kleinen mittleren Aktivierungsenergie (verglichen mit Stilben) von nur 17,3 kcal/Mol für die Benzalaniline ist für diese Substanzgruppe ein Isomerisierungsmechanismus wahrscheinlich, der von dem für $=C=C=$ Bindungen verschieden ist. Es wird ein Umklappmechanismus am Stickstoff diskutiert, der in einer Umgruppierung der Elektronen an diesem Atom resultiert. Dieser Mechanismus ist bei Stilben und seinen Derivaten unmöglich, da dort das zu dieser Umordnung benötigte freie Elektronenpaar fehlt.

Die Spektren von cis- und trans-Benzalanilin zeigen, daß in der cis-Form die Aufhebung der Konjugation noch weiter fortgeschritten ist und Einflüsse von den Molekülbruchstücken des Benzalanilins - in erster Linie Benzaldehyd-methylimid und Benzol - das Spektrum kennzeichnen. Dagegen ist in der cis-Form der konjugierten Säure (Benzalanilin protoniert) die Konjugation immer noch etwas stärker als in der trans-Form von unprotoniertem Benzalanilin.

Die Kinetik und der Mechanismus der cis $\rightarrow$ trans Umlagerung sowie die Spektren der Benzalaniline werden also zu einem beträchtlichen Teil von der Stärke des Einflusses des freien Elektronenpaares auf das konjugierte System bestimmt.

6. Experimentelle Hilfsmittel

6.1. Die Blitzlichtapparatur

Die Blitzlichtphotolyse gehört heute schon zu den klassischen Untersuchungsverfahren der physikalischen Chemie, so daß wegen technischer Details auf Lehrbücher (53) und die Originalliteratur (7,8,54,55,56) verwiesen werden kann. Die für diese Arbeit verwendete Apparatur ist fast identisch mit der von H. Linschitz (57) beschriebenen (58).

Das Prinzip der Blitzlichtmethode läßt sich in folgenden drei Punkten zusammenfassen:

- a) Durch einen intensiven Lichtblitz leitet man eine Photoreaktion ein.
- b) Falls sich das Photoprodukt im Absorptionsspektrum vom Ausgangsprodukt unterscheidet, kann der Verlauf eventuell sich anschließender Dunkelreaktionen spektroskopisch verfolgt werden.
- c) Registriert wird entweder mit einem Spektroblitz, der mit einer definierten Verzögerung gegenüber dem Photoblitz gezündet wird, oder mit einer kontinuierlich brennenden Lichtquelle.

Im Falle des Spektroblitzes erhält man das Spektrum des Photoproduktes mit einer einzigen Aufnahme. Kinetische Daten können dagegen nur durch punktweises Zusammensetzen aus mehreren Aufnahmen gewonnen werden. Beim Arbeiten mit einer kontinuierlich brennenden Lichtquelle sind die kinetischen Daten aus einer einzigen Aufnahme zu erhalten, während Spektren aus mehreren Aufnahmen zusammengesetzt werden müssen. Darüber hinaus sind auch Registrierungen auf Grund von Leitfähigkeits- oder DK-Änderungen möglich.

Das Verfahren mit kontinuierlich brennender Lichtquelle (als Meßlicht) wurde in dieser Arbeit angewandt.

Die Apparatur, deren prinzipieller Aufbau an Abbildung 8 erläutert werden soll, besteht im wesentlichen aus drei Teilen:

- a) optischer Teil
- b) Elektronikteil
- c) Hochspannungsteil

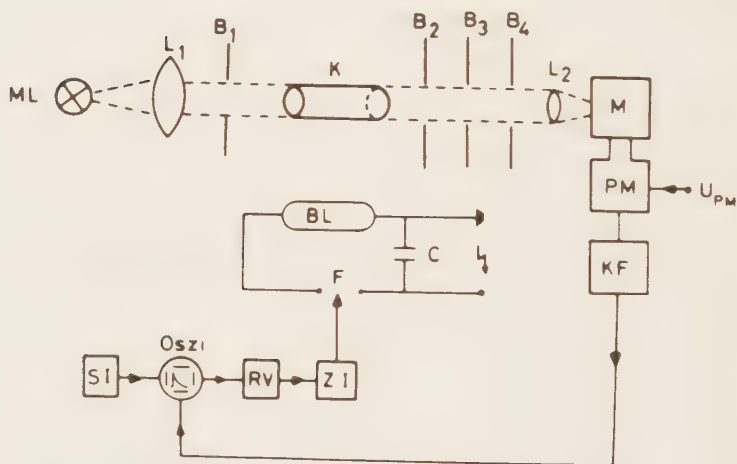


Abbildung 8: Blockschaltbild der Blitzlichtapparatur

- a) Im optischen Teil wird das von der Meßlampe ML (40 W) ausgehende Licht nach dem Durchgang durch die mit der zu untersuchenden Substanz gefüllte Küvette K über einen Monochromator M (Gittermonochromator der Firma Bausch und Lomb von 250 nm Brennweite und einem Auflösungsvermögen von 6 nm pro mm Spaltbreite) auf einen Photomultiplier PM geschickt.
- b) Durch den Photomultiplier (RCA 1P28 mit Netzgerät U_{PM}

von Northeast Scientific Corporation, Modell RE 1602 H) wird das Lichtsignal in ein Spannungssignal umgewandelt, dieses über einen - bei langen Abklingzeiten entbehrlichen - Kathodenfolger KF auf einen Oszillographen (Tektronix 535 A) gegeben und dort am Schirm photographiert.

Die im Blockschaltbild ferner enthaltenen Einheiten sind ein Startimpulsgeber SI, der sowohl den Oszillographen startet, als auch in einem Röhrenverstärker RV einen Niederspannungsimpuls erzeugt.

- c) Der Niederspannungsimpuls zündet einen Hochspannungszündimpulsgeber ZI. In diesem Zündimpulsgeber wird ein 50 kV Impuls erzeugt, der die Funkenstrecke F leitfähig macht. Da diese Funkenstrecke in dem Stromkreis bestehend aus dem Kondensator C ($\approx 1 \mu\text{F}$) und den beiden Blitzlampen BL (von denen hier nur eine gezeichnet ist) als Schalter fungiert, wird dieser Stromkreis nun geschlossen und der Kondensator C (aufgeladen auf 20 kV mit einem unstabilisierten Netzgerät von Universal Voltronics) kann sich über Funkenstrecke und Blitzlampen entladen. Die durch den so erzeugten Lichtblitz eventuell in der Küvette ausgelösten Photoreaktionen können dann - so sie eine Änderung der aus der Küvette austretenden Lichtintensität bewirken - über den Monochromator und den Photomultiplier auf dem Oszillographenschirm sichtbar gemacht und registriert werden. Die erhaltenen Abklingkurven wurden photographiert und nach Kapitel 2.2 ausgewertet.

Die Blitzlampen wurden zusammen mit der Meßküvette in einem Gehäuse untergebracht und von zwei halbelliptischen Aluminiumreflektoren umgeben, in deren einem Brennpunkt je eine Lampe und im anderen (gemeinsamen Brennpunkt) die Küvette montiert wurde. Als Lampenfüllung diente 12 mm Stickstoff. Die mit dieser Anord-

nung erzielten Blitzdauern betrugen unter günstigen Umständen 20 μsec bei einer in dieser Zeit umgesetzten Energie von maximal 200 Wsec.

6.2. Weitere Apparate und Geräte

Alle zur Bestimmung der Aktivierungsenergien und Geschwindigkeitskonstanten verwendeten Lösungen wurden an einer Vakuumapparatur (Enddruck besser als 10^{-5} mm Hg) in der Küvette entgast und diese dann zugeschmolzen.

Die Aufnahme der Spektren erfolgte an einem selbstregistrierenden Spektralphotometer der Firma Zeiss Modell RPQ 20 A, die der Tieftemperaturspektren mit einem Cary M 14 mit Tieftemperatureinrichtung. Bestrahlt wurde mit einer Hg-Höchstdrucklampe von 250 W über einen Bausch und Lomb Monochromator bei 1 mm Spaltbreite und $\lambda = 366$ nm in eine 1 cm Küvette.

Das Kernresonanzgerät war ein 60 MHz Gerät der Firma JEOL Modell C 60 H.

6.3. Präparate und Lösungsmittel

Alle die in dieser Arbeit untersuchten aromatischen Schiffschen Basen (mit Ausnahme der NH_2 -substituierten und Benzal-p-nitroanilin) wurden durch Kondensation äquimolarer Mengen der entsprechenden Aniline mit den Aldehyden dargestellt. Die Reinigung erfolgte durch Vakuumdestillation und Umkristallisieren (meist aus Methanol).

Die Darstellung von p-Aminobenzalanilin geschieht durch Eintragen des Aldehyds in eine siedende Lösung von salzsaurem Anilin. Anschließend wird aus Alkohol umkristallisiert (60).

Benzal-p-phenylendiamin wird durch Eintropfen des Benz-

aldehyds in eine methanolische Aufschlammung von p-Phenylendiamin unter Rühren hergestellt. Auch hier wird aus Alkohol umkristallisiert.

Die Darstellung von Benzal-p-nitroanilin erfolgt durch Erhitzen von 1 Mol p-Nitroanilin mit 2 Mol Benzaldehyd im offenen Kolben vier Stunden lang auf 180° C und anschließende fraktionierte Vakuumdestillation.

Als Lösungsmittel fanden Verwendung

Cyclohexan für die UV-Spektroskopie (Fluka)

n-Hexan Uvasol (Merck)

Methanol Uvasol (Merck)

Äthanol Uvasol (Merck)

Acetonitril Uvasol (Merck)

Schwefelsäure 95 - 97% (Merck)

Methanol und Äthanol wurden mit Magnesium absolutiert, Acetonitril mit Phosphorpentoxid und Cyclohexan über einer NaK-Legierung.

Die Herstellung der NaK-Legierung erfolgt aus 75% Kalium und 25% Natrium, die in einem nicht verschlossenen Bombenrohr unter Vakuum zusammengeschmolzen werden. Als Ergebnis erhält man eine silbrig glänzende flüssige Legierung, die mit einer grau bis schwarzen Schicht von Oxidationsprodukten bedeckt ist. Beim schnellen Ausgießen der Legierung (unter ständiger Stickstoffspülung) aus dem offenen Rohr in eine kleine Glasapparatur (Abbildung 9) bleiben die Oxidschichten an den Wänden des Bombenrohres zurück. Die Glasapparatur hängt an der Vakuumapparatur, wird aber während des Eingießens der Legierung in den linken Glaskolben, der dabei schon mit Cyclohexan halb gefüllt sein kann, ständig von Stickstoff durchströmt. Nach Zugabe eines kleinen in Glas eingeschmolzenen Rührmagneten (um die Legierung und das darüberstehende Cyclohexan später von außen gut durchrühren zu können) wird ein lockerer Glaswattepfropfen eingesetzt, die Apparatur mit einem

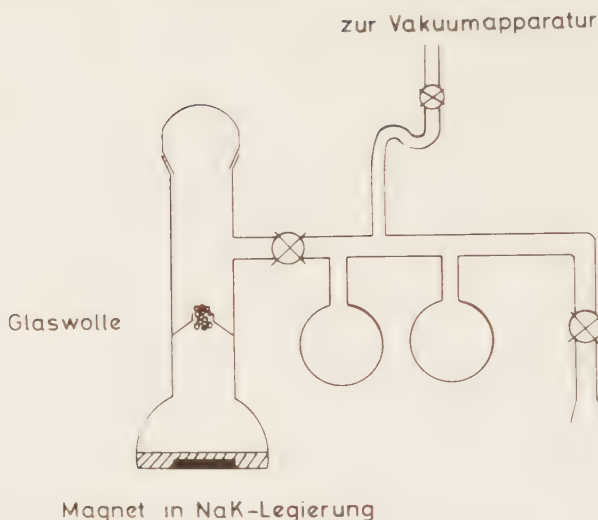


Abbildung 9: Glasapparatur zur Absolutierung von Cyclohexan mit einer NaK-Legierung

Schliffstopfen verschlossen und vorsichtig evakuiert, wobei die Legierung und das Cyclohexan langsam mit flüssiger Luft abgekühlt werden. Unter Vakuum und bei der Temperatur der flüssigen Luft kann die Legierung monatelang aufbewahrt werden. Wird Cyclohexan benötigt, so kann es in einen rechts an die Apparatur anzuschließenden und zu evakuierenden Behälter (speziell die Meßküvette) überkondensiert werden. Dabei empfiehlt es sich, vorher (nach dem Auftauen) das Cyclohexan mindestens eine halbe Stunde durchzurühren, wobei mehrmals kurz abgekühlt und evakuiert werden kann. Hat man genügend Cyclohexan in einer oder zwei Etappen in der Meßküvette auf die Substanz kondensiert, wird die Küvette noch unter Vakuum zugeschmolzen. Anschließend wird noch neues Lösungsmittel von rechts nach links auf die NaK-Legierung kondensiert.

Da die NaK-Legierung mit zunehmendem Alter (und wenn das Lösungsmittel noch relativ feucht war) recht brisant wer-

den kann, empfiehlt es sich, die Legierung regelmäßig zu erneuern, immer auf gutes Vakuum zu achten und das Cyclohexan vorher über Natriumspänen am Rückfluß zu kochen und abzudestillieren.

7. Literaturverzeichnis

- 1) G.B. Kistiakowski, W.R. Smith:
J. Am. Chem. Soc. 58, 766 (1936)
- 2) D. Schulte-Frohlinde:
Ann. 612, 138 (1958)
- 3) S.W. Benson, K.W. Egger, D.M. Golden:
J. Am. Chem. Soc. 87, 468 (1965)
- 4) T.W.T. Taylor, A.R. Murray:
J. Chem. Soc., London, 2078 (1938)
- 5) G.S. Hartley:
J. Chem. Soc., London, 633 (1938)
- 6) G. Zimmermann, L.Y. Chow, U.J. Paik:
J. Am. Chem. Soc. 80, 3528 (1958)
- 7) R.G.W. Norrish, G. Porter:
Nature 164, 658 (1949)
- 8) G. Porter:
Proc. Roy. Chem. Soc., London, A 200, 284 (1950)
- 9) G. Porter, M.W. Windsor:
Disc. Faraday Soc. 17, 178 (1954)
- 10) G. Wettermark, L. Dogliotti;
J. Chem. Phys. 40, 1486 (1964)
- 11) G. Wettermark, J. Weinstein, J. Sousa, L. Dogliotti:
J. Phys. Chem. 69 1584 (1965)
- 12) D. Anderson, G. Wettermark:
J. Am. Chem. Soc. 87, 1433 (1965)
- 13) D. Anderson, G. Wettermark:
J. Am. Chem. Soc. 87, 476 (1965)
- 14) G. Wettermark:
Svensk Kemisk Tidskrift 79, 249 (1967)
- 15) G. Wettermark:
Arkiv för Kemi 27, 159 (1967)

- 16) G. Wettermark, E. Wallström:
Acta Chem. Scand. 22, 675 (1968)
- 17) D.Y. Curtin, E.J. Grubbs, C.G. McCarty:
J. Am. Chem. Soc. 88, 2775 (1966)
- 18) E. Fischer, Y. Frei:
J. Chem. Phys. 27, 808 (1957)
- 19) H.A. Staab, F. Vögtle, A. Mannschreck:
Tetrahedron Lett. 697 (1965)
- 20) D. Wurmb-Gerlich, F. Vögtle, A. Mannschreck, H.A. Staab:
Ann. 708, 36 (1967)
- 21) D.Y. Curtin, J.W. Hausser:
J. Am. Chem. Soc. 83, 3474 (1961)
- 22) G. Porter:
Angew. Chem. 80, 882 (1968)
- 23) G. Porter:
Nobelpreisträgertagung 1970 in Lindau
- 24) R.G.W. Norrish:
Angew. Chem. 80, 868 (1968)
- 25) G. Fischer, K.A. Muszkat, E. Fischer:
J. Chem. Soc. (B), 1156 (1968)
- 26) J. Hine:
"Physical Organic Chemistry", McGraw-Hill,
New York, 1956
- 27) H.H. Jaffe:
Chem. Rev. 53, 191 (1953)
- 28) M. Calvin, H.W. Alder:
J. Chem. Phys. 19, 768 (1951)
- 29) M. Davies, F.P. Evans:
Trans. Faraday Soc. 51, 1506 (1955)
- 30) E.R. Talaty, J.C. Fargo:
Chem. Comm. 65 (1967)
- 31) F. Vögtle, A. Mannschreck, H.A. Staab:
Ann. 708, 51 (1967)

- 32) V.J. Minkin, E.A. Medyantseva, A.M. Simonov:
Dokl. Akad. Nauk SSSR, 149, 1347 (1963)
- 33) V.J. Minkin, Yu.A. Zhdanov, E.A. Medyantseva:
Dokl. Akad. Nauk SSSR 159, 1330 (1964)
- 34) V.J. Minkin, E.A. Medyantseva, Yu.A. Ostroumov:
Zh. Obschch. Khim. 34, 1512 (1964)
- 35) H.B. Bürgi, J.D. Dunitz:
Chem. Comm. 472 (1969)
- 36) D.Y. Curtin, C.G. McCarty:
Tetrahedron Lett. 1269 (1962)
- 37) Walther, Kausch:
J. Prakt. Chem. 56, 111
- 38) Y. Hirshberg, E. Fischer:
J. Chem. Soc. 297, 3129 (1954)
- 39) M. Frankel, R. Wolowsky, E. Fischer:
J. Chem. Soc. 3441 (1955)
- 40) E. Fischer, R. Wolowsky, M. Frankel:
J. Chem. Phys. 23, 1367 (1955)
- 41) P. Brocklehurst:
Tetrahedron 18, 209 (1962)
- 42) W. Gajewski:
Diplomarbeit, bisher unveröffentlicht, Inst. f.
Phys. Chem. I, Universität Erlangen-Nürnberg
- 43) H.H. Jaffe, M. Orchin:
"Theory and Applications of UV Spectroscopy"
S. 276 ff und 424 ff, John Wiley, London 1964
- 44) E. Fischer:
J. Phys. Chem. 71, 3704 (1967)
- 45) H. Suzuki:
Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 381 (1960)
- 46) A.E. Gillam, E.S. Stern:
"Electronic Absorption Spectroscopy", S. 152,
Arnold, London 1957

- 47) G. Favini, A. Gamba:
J. Chim. Phys. 62, 995 (1965)
- 48) L. Amaral, W.A. Sandstrom, E.H. Cordes:
J. Am. Chem. Soc. 88, 2225 (1966)
- 49) R.K. Chaturvedi, E.H. Cordes:
J. Am. Chem. Soc. 89, 1230 (1967), sowie
Literaturzitate dort
- 50) H.H. Jaffe, S.H. Yeh, R.W. Gardner:
J. Mol. Spectroscopy 2, 120 (1958)
- 51) V.A. Ismailski, E.A. Smirnov:
J. Gen. Chem. USSR 26, 3389 (1956)
- 52) K. Banerjee, A. Haque:
Ind. J. Phys. 12, 87 (1938)
- 53) J.G. Calvert, J.N. Pitts:
"Photochemistry", S. 590 ff, John Wiley,
London 1966
- 54) N. Davidson, R. Marshall, A.E. Larsh, T. Carrington:
J. Chem. Phys. 19, 1311 (1951)
- 55) G. Herzberg, R.A. Ramsay:
J. Chem. Phys. 20, 347 (1952)
- 56) D.A. Ramsay:
J. Chem. Phys. 21, 960 (1953)
- 57) H. Linschitz:
J. Am. Chem. Soc. 80, 4826 (1958)
- 58) B. Staudinger:
Diplomarbeit, 1967, unveröffentlicht
- 59) S. Malkin, E. Fischer:
J. Phys. Chem. 66, 2482 (1962)
- 60) D.Y. Curtin, H. Gruen, B.A. Shoulders:
Chem. and Ind. 1205 (1958)
- 61) G.M. Badger, C.P. Joshua, G.E. Lewis:
Tetrahedron Letters 49, 3711 (1964)
- 62) L.P. Hammett:
J. Am. Chem. Soc. 59, 96 (1937)

Lebenslauf

Am 8. September 1940 wurde ich als Sohn des kaufmännischen Angestellten Karl Staudinger und seiner Ehefrau Irmgard in Fürth/Bay. geboren.

Von 1946 bis 1950 besuchte ich die Volksschule und anschließend die Oberrealschule in Fürth, an der ich 1959 das Abitur ablegte. Im gleichen Jahr begann ich mit dem Studium der Physik an der Universität Erlangen-Nürnberg, wo ich im Sommer 1967 die Diplomprüfung für Physiker ablegte. Meine Diplomarbeit "Photochemische Untersuchungen mit der Blitzlichtapparatur an aromatischen Schiffischen Basen" führte ich am Institut für Physikalische Chemie unter der Leitung von Herrn Dr. Grellmann aus. Die vorliegende Dissertation entstand auf Anregung von Herrn Doz. Dr. H. Wendt.

Druck: Günter Breer, 851 Fürth, Telefon 0911/796618

